

# Untersuchung der Versäuerung und des Einsatzes von Hydrozyklonen in Anaerobanlagen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Thomas Taddigs  
aus Sanderbusch

1. Referent: Prof. Dr. K. Buchholz

2. Referent: Prof. Dr. ing. D.-C. Hempel

eingereicht am: 15.08.2000

mündliche Prüfung (Disputation) am: 08.12.2000

Druckjahr: 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1995 bis Juli 2000 am Lehrstuhl für Technologie der Kohlenhydrate der Technischen Universität Braunschweig im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts "Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen" innerhalb der DFG-Forschergruppe "Biologische Prozesse mit dispersen Feststoffen" durchgeführt.

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

#### Publikationen:

Müller, M.; Bohnet, M.; Marschall, A.; Näveke R.; Taddigs, T. und Buchholz, K.:  
Einsatz von Hydrozyklonen zur Fraktionierung und Konzentrierung von Biomasse.  
Chemie Ingenieur Technik 69, 1297 (1997).

#### Tagungsbeiträge:

Marschall, A.; Müller, M. und Taddigs, T.:  
Einfluß der Scherkräfte in einem Hydrozyklon auf Anaerobschlamm. (Vortrag)  
11. Frühjahrstagung der VAAM, Bayreuth (1996).

Marschall, A.; Müller, M. und Taddigs, T.:  
Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen. (Poster) DECHEMA-Jahrestagungen,  
Wiesbaden (1996).

Müller, M.; Marschall, A.; Taddigs, T. und Bohnet, M.:  
Separation of biomass with hydrocyclones: concentration and fractionation of  
biomass. (Vortrag) 12. Frühjahrstagung der VAAM, Hamburg (1997).

Marschall, A.; Taddigs, T.; Müller, M. und Näveke, R.  
Separation of biomass with hydrocyclones: microbiological characterization of  
fractions. (Poster) 12. Frühjahrstagung der VAAM, Hamburg (1997).

Taddigs, T.; Müller, M.; Marschall A. und Buchholz, K. (1997)  
Separation of biomass with hydrocyclones: kinetical characterization of fractions.  
(Poster) auf der 12. Frühjahrstagung der VAAM, Hamburg (1997).

Müller, M.; Bohnet M.; Taddigs, T.; Buchholz K.; Marschall, A. und Näveke, R.: Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen. (Poster) 15. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Münster (1997).

Taddigs, T.; Buchholz K.; Müller, M.; Bohnet M.; Marschall, A. und Näveke, R.: Steigerung der Effizienz von Methanreaktoren durch Fraktionierung und Konzentrierung der Biomasse mit Hydrozyklonen. (Vortrag) Interne Arbeitssitzung des Fachausschusses „Bioverfahrenstechnik“ der GVC und des Arbeitsausschusses „Technik biologischer Prozesse“ der DECHEMA, Goslar (1997).

Müller, M.; Bohnet M.; Marschall, A. ;Näveke R.; Taddigs, T. und Buchholz, K.: Einsatz von Hydrozyklonen zur Fraktionierung und Konzentrierung von Biomasse. (Poster) GVC-Jahrestagung, Dresden (1997).

Roth, M.; Taddigs, T.; Marschall, A.; Näveke, R. und Buchholz, K.: Influence of pH and temperature on anarobic acidifacation of waste water from sugar beet plants and its effect on following methanogenesis. (Poster) 13. Frühjahrstagung der VAAM, Frankfurt (1998).

Marschall, A.; Näveke R.; Müller, M.; Bohnet, M.; Taddigs, T. und Buchholz, K.: Abtrennung von organischen und anorganischen Feststoffen aus Anaerobschlamm mit einem neuartigen Hydrozyklon. (Poster) DECHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden (1998).

Taddigs T.; Jördening, H.-J. und Buchholz, K.: Einfluß der Temperatur auf die Versäuerung von Zuckerfabriksabwässern. (Poster) DECHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden (1999).

Taddigs T. und Jördening, H.-J.: Kinetical characterization of fractionated anaerobic bacterial flocs, (Poster) IAWQ conference on biofilm systems, New York (1999).

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Prof. Dr. Buchholz für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Hempel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Jördening möchte ich für seine engagierte Betreuung dieser Arbeit danken. Ebenso danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für die stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung. Ich habe mich in der Arbeitsgruppe immer sehr wohl gefühlt. Besonders erwähnen möchte ich Frau Martina Stöber, ohne deren Hilfe ich die Vielzahl der Analysen nicht hätte bewältigen können, und Herrn Dr. Michael Zastrutzki, dem ich für seine stete Diskussionsbereitschaft danke.

Mein besonderer Dank gilt meinen Projektpartnern Frau Dr. Andrea Marschall und Herrn Dr. Martin Müller für die sehr schöne und stets konstruktive Zusammenarbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern und allen Freunden für den gegebenen Rückhalt bedanken.



**Meinen Eltern**





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1	Abwasserreinigung in der deutschen Zuckerindustrie	1
1.2	Der anaerobe Abbauprozess	3
1.3	Hydrozyklone in der anaeroben Abwasserreinigung	8
1.4	Aufgabenstellung	10
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>12</b>
2.1	Anlagen zur anaeroben Abwasserreinigung	12
2.1.1	Pilotanlage im Technikumsmaßstab	12
2.1.2	Industrielle Anlagen	13
2.1.3	Laborreaktoren	14
2.1.4	Kinetikreaktor	15
2.2	Hydrozyklonanlagen	15
2.2.1	Die einstufige Hydrozyklonanlage	16
2.2.2	Zweistufige Hydrozyklonanlage	17
2.2.3	Der Multiple Solids Fractionating (MSF-) Hydrozyklon	19
2.3	Analytische Methoden	20
2.3.1	Probenvorbereitung	20
2.3.2	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	20
2.3.3	Ionenchromatographische Analyse von organischen Säuren	21
2.3.4	Enzymatische Bestimmung von Saccharose und Glukose	21
2.3.5	Bestimmung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS)	21
2.3.6	Mikroskopische Untersuchungen	22
2.3.6.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	22
2.3.6.2	Sekundärelektronenmikroskopische Untersuchungen	22
2.3.6.3	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	23
2.3.7	Kinetische Untersuchungen	24
<b>3</b>	<b>Versäuerung von Zuckerfabriksabwasser</b>	<b>25</b>
3.1	Einfluß der Temperatur	26
3.1.1	Kurzzeiteinflüsse	26
3.1.2	Kontinuierliche Untersuchungen	27
3.1.3	Einfluß der Temperaturänderung in der Versäuerung auf den nachgeschalteten Methanreaktor	31
3.2	Einfluß des pH-Werts	36
3.2.1	Kurzzeiteinflüsse	36
3.2.2	Kontinuierliche Untersuchungen	37
3.2.3	Einfluß der pH-Änderung in der Versäuerung auf den nachgeschalteten Methanreaktor	41

3.3	Untersuchung zur Versäuerung an der Abwasserreinigungsanlage einer Zuckerfabrik.....	44
3.4	Diskussion und Zusammenfassung.....	55
4	<b>Untersuchungen zum Einsatz von Hydrozyklonen in der anaeroben Abwasserreinigung</b> .....	62
4.1	Einfluß des Hydrozyklons auf die Mikroorganismen und ihre Aktivität .....	62
4.1.1	Einfluß des Hydrozyklons auf die Agglomeratstruktur.....	63
4.1.2	Einfluß des Hydrozyklons auf die Aktivität und Abbauleistung.....	66
4.2	Fraktionierungsversuche mit dem Hydrozyklon: .....	71
	Untersuchung der Aktivität verschiedener Fraktionen des Anaerobschlamm	
4.2.1	Fraktionierung mit einer einstufigen Hydrozyklonanlage.....	72
4.2.1.1	Fraktionierung mit dem Hydrozyklon am Methanreaktor der Pilotanlage .....	72
4.2.1.2	Fraktionierung mit dem Hydrozyklon am Methanreaktor der Zuckerfabrik ZF 1 .....	75
4.2.2	Fraktionierung mit einer zweistufigen Hydrozyklonanlage .....	79
4.2.3	Fraktionierung mit dem Multiple Solid Fractionating (MSF-) Hydrozyklon .....	82
4.2.4	Zusammenhang zwischen dem Trennverhalten von Hydrozyklonen und der spezifischen Aktivität der erzeugten Fraktionen.....	85
4.3	Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung von anaeroben Bakterienagglomeraten aus organischen und anorganischen Bestandteilen und ihrer spezifischen Aktivität .....	88
4.4	Abbauverhalten eines fraktionierten Anaerobschlamm im Langzeitversuch.....	93
4.5	Diskussion.....	96
4.5.1	Einfluß der Kalkausfällung auf die Leistung eines Methanreaktors während einer Zuckerkampagne.....	96
4.5.2	Zum sinnvollen Einsatz von Hydrozyklonen in der anaeroben Reinigung von Zuckerfabriksabwasser .....	102
5	<b>Wechselwirkungen beim kombinierten Abbau mehrerer Säuren im Methanreaktor / Kinetische Analyse</b> .....	108
6	<b>Zusammenfassung</b> .....	120
7	<b>Literatur</b> .....	124
8	<b>Anhang</b> .....	136

# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m	Einlaufhöhe
a	%	Austrag
A	m <sup>2</sup>	Fläche
b	m	Einlaufbreite
b	d <sup>-1</sup>	Lysegeschwindigkeit
c	kg/m <sup>3</sup>	Konzentration
c <sub>V</sub>	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Volumenkonzentration
d	m	Durchmesser
ε	°	Konusöffnungswinkel
ΔG <sup>0</sup>	KJ/mol	Freie Enthalpie
h	m	Höhe
K <sub>Gl</sub>		Gleichgewichtskonstante
K <sub>M</sub>	kg/m <sup>3</sup>	Michaelis-Menten-Konstante
t	s	Zeit
T	°C	Temperatur
τ	d	Verweilzeit
τ		Proportionalitätsfaktor
V	m <sup>3</sup>	Volumen
V	m <sup>3</sup> /h	Volumenstrom

## Indices

a	axial
e	Einlauf
g	gesamt
i	innen
o	Oberlauf

t	tangential
u	Unterlauf
v	volumenbezogen

## Abkürzungen

ab	Ablauf
Ace	Essigsäure
aTS	anorganische Trockensubstanz
But	Buttersäure
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
EPS	extrazelluläre polymere Substanz
i	iso, verzweigt
max	maximal
MR	Methanreaktor
n	normal, gradkettig
Norm.	normiert
oTS	organische Trockensubstanz
Prop	Propionsäure
RL	Reaktorleistung
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
spez.	spezifisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TS	Trockensubstanz
T1	Teich 1
T2	Teich 2
T3	Teich 3
T4	Teich 4
R	Reaktor
Val	Valeriansäure
VV	Vorversäuerung
zu	Zulauf

# 1 Einleitung und Grundlagen

## 1.1 Abwasserreinigung in der deutschen Zuckerindustrie

Durch steigende Bevölkerungszahlen, die zunehmende Industrialisierung und die Entwicklung einer stark ausgeprägten Konsumgesellschaft in den westlichen Industrienationen nahm die Menge an kommunalen und industriellen Abwässern in diesem Jahrhundert stetig zu. Die Abwasserbehandlung und –vermeidung ist heute eines der zentralen Probleme des Umweltschutzes. So wurde z. B. 1991 der Investitionsbedarf für die Abwasserreinigung in den neuen Bundesländern bis zum Jahr 2000 mit 125 Milliarden DM beziffert, um sie dem Stand der Technik anzugleichen (Chemische Rundschau, 1991).

Die Gewinnung von Zucker aus Rüben ist ein wasserintensiver Prozeß. Das anfallende Abwasser stellt bereits seit Beginn der industriellen Erzeugung von Saccharose ein großes Problem dar (Hoffman-Walbeck, 1984). Bei der Verarbeitung von einer Tonne Rüben werden etwa  $15 \text{ m}^3$  Wasser benötigt, wovon heute durch geschickte Kreislaufführung nur  $0,4 - 0,8 \text{ m}^3$  als Abwasser anfallen (Frenzel, 1993). Dieser Bedarf wird fast ausschließlich durch das in der Rübe enthaltene Wasser gedeckt (ATV-Arbeitsberichte, 1990).

Ein Teil des Abwassers fällt als Überschußkondensat und Fallwasser an und ist organisch schwach belastet (CSB:  $100 - 200 \text{ mg/l}$ ). Dieser Abwasserstrom wird aufgrund hoher Ammoniumkonzentrationen ( $100 - 150 \text{ mg/l}$ , Hoffmann-Walbeck (1985)) durch aerob-anoxische Nitrifikation/Denitrifikation (Belebung) gereinigt. Ein weiterer Abwasserstrom, das Schwemm- oder Erdetransportwasser, entsteht beim Transport und Reinigen der Rüben und ist aufgrund sehr enger Kreislaufführung organisch hoch belastet. Die Belastung an CSB ( $5000 - 15000 \text{ mg/l}$ , ATV-Arbeitsberichte (1990)) entspricht in etwa dem 20-fachen kommunaler Abwässer. Sie ist ausschließlich auf Inhaltsstoffe der Zuckerrübe zurückzuführen und ist im allgemeinen anaerob gut abbaubar. In der Zuckerindustrie haben sich deshalb mehrstufige Abwasserreinigungsverfahren durchgesetzt (Anaerobstufe, Belebung).

Eine bakteriellere Umsetzung der organischen Belastung bereits im Schwemmwasserkreislauf würde zu einem Absinken des pH-Werts und damit zu starken Korrosionsschäden an der Verrohrung des Kreislaufs führen. Um dies zu verhindern, wird in deutschen Zuckerfabriken der pH-Wert des Kreislaufs durch Zugabe von gebranntem Kalk oder Kalkmilch auf einen Wert zwischen 10 und 11 eingestellt. Durch diese Regelung ergibt sich ein Gehalt an Calcium-Ionen im Wasser von bis zu  $2000 \text{ mg/l}$  (Treutler, 1984; Tscherisch und Zoetemeyer, 1984).

Abbildung 1-1 zeigt den Aufbau der anaeroben Abwasserreinigungsanlage einer deutschen Zuckerfabrik.

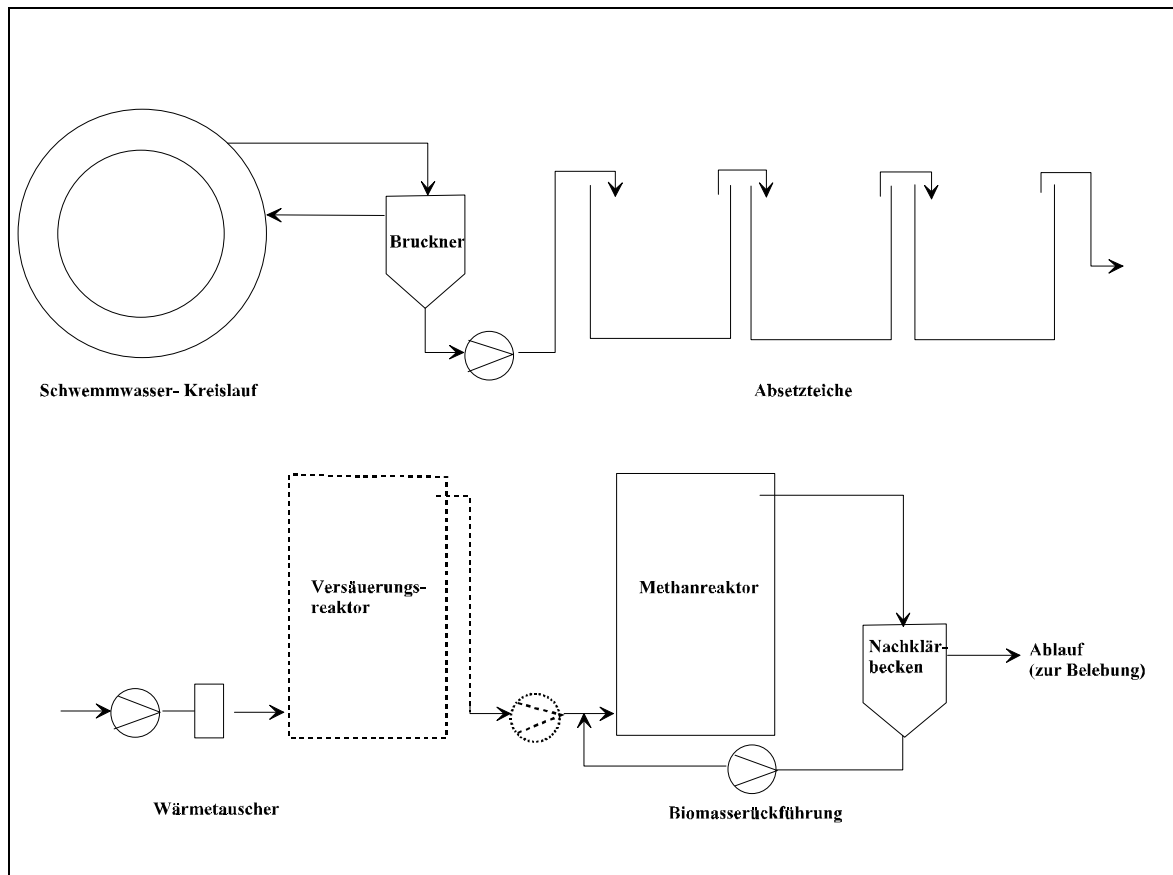


Abb. 1-1: Schema der anaeroben Abwasserreinigungsanlage einer Zuckerfabrik (die gestrichelten Komponenten sind fakultativ)

Neben der organischen Belastung enthält das Schwemmwasser aufgrund der Verschmutzung der Rüben einen hohen Erdanteil. Die Erde wird in einem in den Schwemmwasserkreislauf integrierten Absetzbecken als eingedickter Erdschlamm abgezogen und in einen Auflandeteich gepumpt. Im Auflandeteich sedimentiert die Erde und die im Wasser gelösten organischen Verbindungen (hauptsächlich Zucker) vergären zu organischen Säuren und Alkoholen. Der Überstand fließt in weitere Teichen, wo die Versäuerung fortschreitet, die CSB-Belastung aber nur wenig reduziert wird. Die Aktivität der an der Versäuerung beteiligten Bakterien und das entstehende Produktspektrum werden stark durch die Temperatur beeinflusst. Ein Kälteeinbruch während der Zuckerkampagne (September bis Dezember) führt zu einer deutlich verlangsamten Versäuerung auf den Teichen, was wiederum eine Beeinträchtigung der Betriebsstabilität des Methanreaktors bewirken kann. Aus diesen Gründen setzen einige Fabriken als Ergänzung zu den Teichen Versäuerungsreaktoren ein, in denen die Temperatur auf 37 °C eingestellt wird.

Das vollständig versäuerte Wasser wird über Wämetauscher auf eine für die folgenden bakteriellen Umsetzungen optimale Temperatur von 37 °C gebracht und in einen Methanreaktor gepumpt. Hier erfolgt die entscheidende Reduzierung der organischen Belastung durch Abbau der organischen Säuren und Alkohole in Methan und Kohlendioxid. Das erzeugte Biogas findet gute Verwertungsmöglichkeiten im energieintensiven Zuckergewinnungsprozeß. Die Wachstumsgeschwindigkeit der an der Biogasbildung beteiligten anaeroben Bakterien ist sehr gering. Eine Entkopplung der Verweilzeit der Biomasse von der hydraulischen Verweilzeit ist daher nötig, um eine hohe Bakterienkonzentration im Reaktor und somit eine hohe Abbauleistung zu erzielen. Sie kann entweder durch Abtrennung und Rückführung aus dem Reaktor ausgeschwemmter Biomasse über Sedimentationseinheiten (Kontaktschlammverfahren, s. Abb. 1-1) oder durch Biomasserückhaltung auf Trägermaterialien (Heijnen, 1984; Jördening et. al., 1991 Jördening et. al., 1996) erreicht werden. In der deutschen Zuckerindustrie werden zur Zeit hauptsächlich Verfahren mit Biomasserückführung eingesetzt, z. B. das "Phillip Müller"-Kontaktschlammverfahren (Kanow und Kirchhein 1984) oder das „Sulzer“-Verfahren (Treutler, 1984).

Der hohe Gehalt an Calcium-Ionen im Wasser und die Bildung von Kohlendioxid führt zu einer kontinuierlichen Ausfällung von Calciumcarbonat (Kalk) im Methanreaktor. Der Kalk verringert das aktive Volumen und beeinträchtigt die Betriebsstabilität. Bei Verfahren mit Biomasserückführung ist seine Entfernung aus dem Reaktor sehr arbeits- und kostenintensiv. Sie stellt daher ein Problem bei der anaeroben Abwasserreinigung in deutschen Zuckerfabriken dar. Beim Fließbett-Verfahren muß aufgrund der Kalkbildung von Zeit zu Zeit verkalktes Trägermaterial aus dem Reaktor abgezogen und durch neues ersetzt werden.

Das anaerob gereinigte Abwasser, das eine CSB-Restbelastung von etwa 500 mg/l bis 1000 mg/l sowie eine geringe Belastung durch stickstoffhaltige Verbindungen enthält, wird zur abschließenden Reinigung wie schon das Überschußkondensat und das Fallwasser in die Belebung geleitet.

## **1.2 Der anaerobe Abbauprozeß**

Überall dort, wo organisches Material unter anaeroben Bedingungen mikrobiell abgebaut wird, entsteht Methan. Der italienische Physiker Volta entdeckte bereits 1776 das Vorkommen eines brennbaren Gases über Sümpfen und Teichen (Hoppe-Seyler 1886). Neben Sümpfen gehören Reisfelder und der Pansen von Wiederkäuern zu den bedeutendsten methanfreisetzenden Ökosystemen.

Nach heutigen Erkenntnissen lässt sich der mikrobielle anaerobe Abbau organischer Substanzen in drei aufeinanderfolgende Abbaustufen einteilen, an denen unterschiedliche Gruppen von Mikroorganismen beteiligt sind (Abb. 1-2).

In der ersten Stufe werden ungelöste höhermolekulare organische Verbindungen durch Exoenzyme fermentativer Bakterien hydrolysiert, wodurch zunächst Zucker, höhere Fettsäuren und Aminosäuren entstehen. Diese Zwischenprodukte werden in einem anschließenden, als Versäuerung bezeichneten Schritt durch die gleichen fermentativen Bakterien, diesmal jedoch innerhalb des Katabolismus, zu niederen organischen Säuren, Alkoholen und zu gasförmigen Produkten (Kohlendioxid und Wasserstoff) umgesetzt.

Die fermentativen Bakterien, die häufig auch als hydrolytische oder acidogene Bakterien bezeichnet werden, bilden keine phylogenetisch einheitliche Gruppe. Je nach Abwasserzusammensetzung treten unterschiedliche Arten auf. Es wurden unter anderem verschiedene Vertreter der Gattungen *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Micrococcus*, *Bacteroides*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Staphylococcus* und *Alcaligenes* identifiziert (Kunst und Mudrack, 1993). Je nach Gärungstyp entstehen dabei verschiedene Reaktionsprodukte. Hauptprodukte sind Essig-, Propion-, Butter- und Milchsäure, Ethanol, Wasserstoff und Kohlendioxid. Das Produktspektrum ist dabei abhängig von den Prozeßbedingungen wie pH-Wert, Temperatur und Substratkonzentration. Die mit einer Änderung der Prozeßbedingungen für die fermentativen Bakterien verbundene Veränderung des Produktspektrums führt zu veränderten Lebens- und Substratbedingungen der beim anaeroben Abbauprozess nachfolgenden Bakteriengruppen.

Die organischen Säuren und Alkohole werden in der zweiten Stufe durch acetogene Bakterien in Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Die Gruppe der acetogenen Bakterien wird ebenso wie die der fermentativen Bakterien nicht durch systematische Kriterien sondern durch stoffwechselphysiologische Eigenschaften charakterisiert. Charakteristisch für den Stoffwechsel der acetogenen Bakterien ist die Freisetzung von molekularem Wasserstoff zur Regeneration ihrer Elektronencarrier (NADH). Die Freisetzung von molekularem Wasserstoff bietet für die acetogenen Organismen den Vorteil, keine Wasserstoffakzeptoren synthetisieren zu müssen und dadurch mehr Adenosintriphosphat (ATP) gewinnen zu können. Dabei katalysiert das Enzym Ferredoxin-Oxidoreduktase die Übertragung der Reduktionsäquivalente auf Ferredoxin und regeneriert auf diese Weise die reduzierten Pyridinnucleotide (Wolin, 1992). Anschließend setzt eine Hydrogenase aus reduziertem Ferredoxin molekularen Wasserstoff frei.



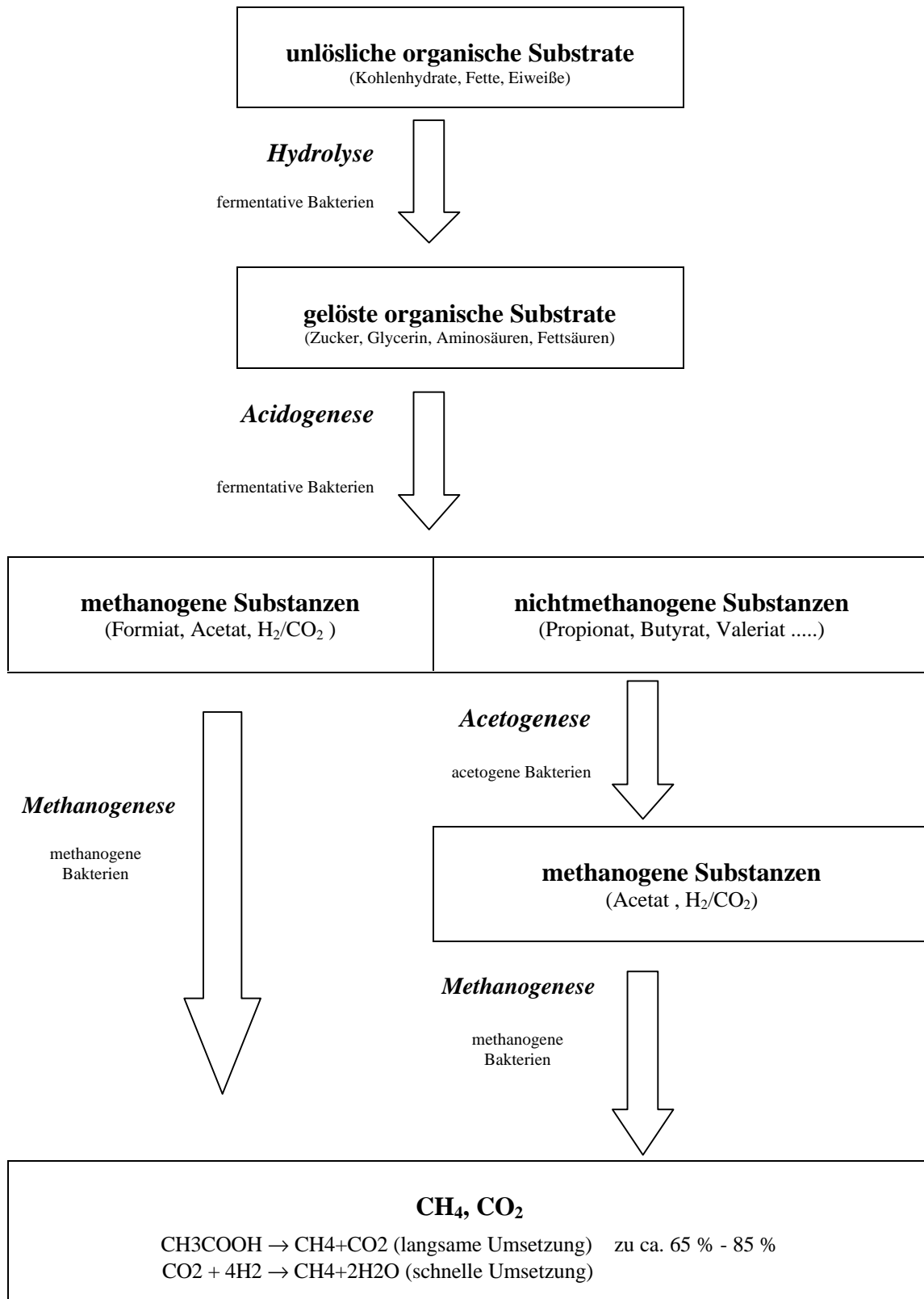


Abb. 1-2: Schema des dreistufigen anaeroben Abbaus

Da die acetogenen Bakterien nur bei sehr niedrigem Wasserstoffpartialdruck wachsen, sind bisher nur wenige Stämme in Reinkultur isoliert worden. Sie können häufig nur wachsen, wenn der von ihnen produzierte Wasserstoff kontinuierlich aus dem Medium entfernt wird. Es kann dabei zwischen obligat syntrophen acetogenen Bakterien der Gattungen *Syntrophobacter*, *Syntrophomonas*, *Syntrophosphora* und fakultativ syntrophen acetogenen Bakterien wie *Desulfovibrio* unterschieden werden (Bryant et al., 1977; Boone und Bryant, 1980; Plugge et al., 1993).

Die Notwendigkeit eines niedrigen Wasserstoffpartialdrucks für das Wachstum der acetogenen Bakterien lässt sich thermodynamisch erklären (Sahm, 1981). Die anaerobe Umsetzung von Ethanol, Propionsäure und Buttersäure ist unter Standardbedingungen endergonisch, d. h. an Energiezufuhr gebunden (Tab. 1-1). Diese Umsetzungen können nur dann ablaufen, wenn sie von einer exergonen Reaktion "gezogen" werden. Unter natürlichen Bedingungen sind acetogene Bakterien daher in Symbiose mit wasserstoffverbrauchenden methanogenen Bakterien zu finden (Conrad et al., 1986). Die anaerobe Umsetzung von organischen Säuren und Alkoholen geht somit energetisch gesehen auf Kosten der Methanbakterien, wobei diese jedoch von den acetogenen Bakterien die für das Wachstum benötigten Substrate Wasserstoff, Kohlendioxid und Essigsäure erhalten (Syntrophie-Beziehung).

Tab 1-1: Freie Entalpie ( $\Delta G^0$ ) für Bildung und Verbrauch von Wasserstoff (Daniels et al., 1984)

		$\Delta G^0$ [KJ/mol]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$	+ 76,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$ $2 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2$	+ 48,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2$	+ 9,6
$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$ $\text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2$	- 4,2
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\leftrightarrow$ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 36
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	$\leftrightarrow$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 131
$4 \text{HCOOH}$	$\leftrightarrow$ $\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 119,5

Bedingung für diese Kopplung ist ein inniger Zellkontakt zwischen Wasserstoff produzierenden acetogenen und Wasserstoff verbrauchenden methanogenen Bakterien (Interspecies Hydrogen Transfer). Dies führt zur Bildung von Agglomeraten, die beide Organismengruppen beinhalten. Der Wasserstoff muß somit nicht über „weite Strecken“ durch die flüssige Phase (freier Pool) von den acetogenen zu den methanogenen Bakterien diffundieren, sondern kann innerhalb der Agglomerate direkt verwertet werden (Conrad et al., 1985). Ein z. B. durch große Scherkräfte verursachtes Auseinanderreißen von Bakterienagglomeraten, die aus acetogenen und methanogen Organismen bestehen, führt zu einer Störung des „Interspecies Hydrogen Transfers“ und somit zu einer starken Beeinträchtigung des Abbauprozesses. Bei der technischen Anwendung dieser Abbauprozesse in der anaeroben Abwasserreinigung ist demnach zu gewährleisten, daß die syntrophen Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Organismengruppen nicht gestört werden. Auf diese enge Assoziation ist es auch zurückzuführen, daß erst 1967 von Bryant et al. das bis dahin für einen Stamm gehaltene *Methanobacillus omelianskii* als Mischkultur aus einem Wasserstoffbildner und einem Wasserstoffverwerter erkannt wurde.

In der dritten Stufe wird durch methanogene Bakterien aus Essigsäure sowie aus Kohlendioxid und Wasserstoff Methan gebildet. Alle Methanbakterien produzieren im Gegensatz zu anderen Bakteriengruppen große Mengen Methan als Hauptprodukt ihres Energiestoffwechsels. Die methanogenen Bakterien, die zu den Archaeobakterien gehören, sind strenge Anaerobier und lassen sich aufgrund der Basenfrequenz der RNA im 16 S-Ribosom in drei Ordnungen einteilen: *Methanobacteriales*, *Methanococcales* und *Methanomicrobiales* (Balch et al., 1979). Diese Ordnungen lassen sich in sechs Familien, neunzehn Gattungen und mehr als fünfzig Arten einteilen (Boone und Whitman, 1988; Whitman et al., 1992; Holt et al., 1994).

Die methanbildenden Bakterien sind morphologisch sehr unterschiedlich. Sowohl Stäbchen, Kokken als auch Spirillen sind vertreten. Sie zählen (in Reinkultur) zu den sauerstoffempfindlichsten Keimen, die bis heute bekannt sind und benötigen zum Wachstum ein sehr niedriges Redoxpotential von mindestens -330 mV. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß Mischbiozönosen bei weitem nicht so empfindlich auf Sauerstoff reagieren wie Reinkulturen (Kato et al., 1993; Wagner et al., 1996).

Das Substratspektrum der Methanbakterien umfaßt Acetat, Kohlendioxid, Wasserstoff, Formiat, Kohlenmonoxid, Methanol und Methylamin (Balch et al., 1979; Whitman et al., 1992). Nur wenige Vertreter der methanogenen Bakterien sind in der Lage, Essigsäure zu Methan umzusetzen (*Methanosaeta* (auch Methanotrix genannt), *Methanosarcina* und *Methanococcus*). Diese sind jedoch von be-

sonderer Bedeutung, da 65 % - 85 % des gebildeten Methans aus Essigsäure entstehen (Ferguson und Mah, 1987; Holt et al., 1994). Neben den organischen Substanzen als Kohlenstoff- und Energiequelle benötigen die methanogenen Bakterien noch Nährsalze (Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Calcium und Magnesium) sowie Spurenelemente (Eisen, Mangan, Molybdän, Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel; Sahm, 1981).

### **1.3 Hydrozyklone in der anaeroben Abwasserreinigung**

Aufgrund der langen Verdopplungszeiten der anaeroben Mikroorganismen (je nach Bedingung 8 bis 80 Tage, van den Berg (1984)) ist es wichtig, daß mit dem gereinigten Abwasser keine Biomasse aus dem Reaktor ausgetragen wird. Eine bisher kaum untersuchte Möglichkeit zur Abtrennung des Anaerobschlamm vom gereinigten Abwasser ist der Einsatz von Hydrozyklonen. Im Hydrozyklon erfolgt die Phasentrennung über ein Zentrifugalfeld. Hydrozyklone haben aufgrund ihres einfachen Aufbaus ohne rotierende Einbauten gegenüber Zentrifugen den Vorteil, daß sie praktisch wartungsfrei und sehr viel kostengünstiger sind. Gegenüber den üblichen mit Schwerkraftsedimentation arbeitenden Abscheidevorrichtungen, Absetzbecken oder Lamellenklärer, weisen Hydrozyklone einen größeren Konzentrierungsfaktor, einen sehr viel kleineren Platzbedarf und somit sehr viel geringere Investitionskosten auf (Thorwest, 1994). Die Abtrennung von Anaerobschlamm mit Hydrozyklonen aus dem Abwasser zur anschließenden Rückführung der Biomasse in den Reaktor ist aber nur dann sinnvoll, wenn die Mikroorganismen und deren Agglomerate (s. o.) bei der Konzentrierung mit dem Zyklon nicht geschädigt werden.

Die Abbildung 1-3 zeigt schematisch die Grundform eines Hydrozyklons sowie die perspektivische Darstellung der Hauptstromlinien der ihn durchströmenden Flüssigkeit. Die Biosuspension wird tangential in den zylindrischen Teil des Hydrozyklons eingeleitet und auf eine Kreisbahn gezwungen. Während sich die spezifisch schwerere Phase, in diesem Fall der Anaerobschlamm, durch die Zentrifugalkräfte nach außen bewegt, strömt die Flüssigkeit nach innen. Die aus dem Flüssigkeitsstrom abgetrennten Partikel strömen spiralförmig entlang der Zyklonwand zum Konusende und verlassen den Hydrozyklon durch die Apexdüse. Durch die Drosselwirkung des Konus wird die geklärte Flüssigkeit zur Richtungs-umkehr gezwungen und strömt in einem zweiten, innenliegenden Wirbel zu dem im Deckel des Hydrozyklons eingelassenen Tauchrohr.

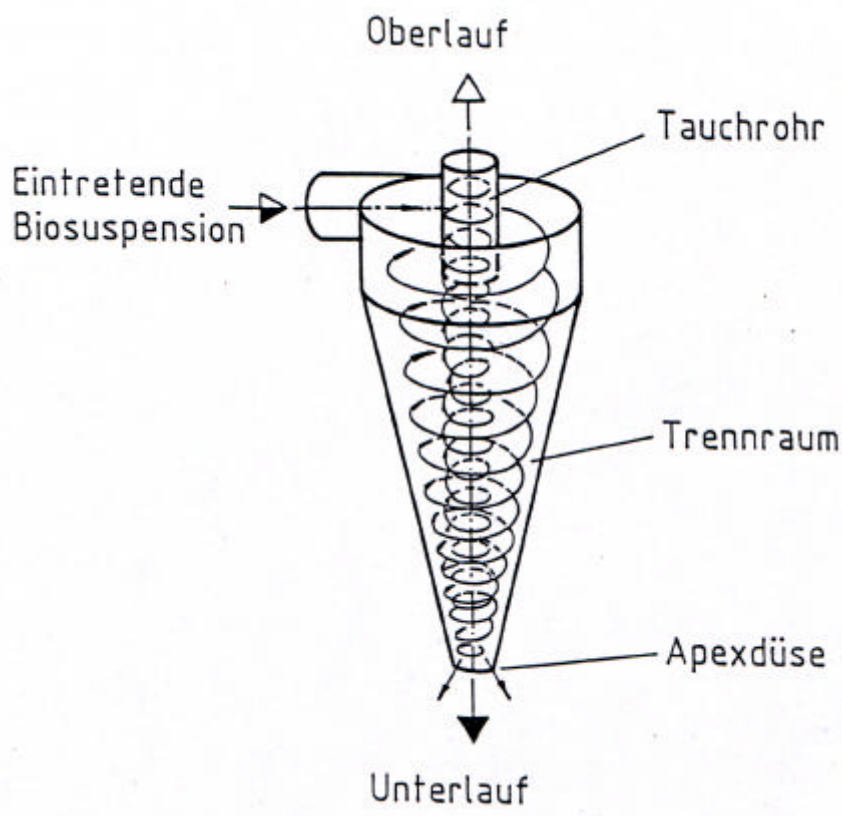


Abb. 1-3: Strömung in einem Hydrozyklon (Svarovski, 1984)

Ein weiterer Vorteil des Hydrozyklons gegenüber den üblichen Sedimentations-einheiten ist die Variabilität der Trennwirkung. Die Trennwirkung lässt sich nicht nur durch Veränderungen an der Geometrie des Hydrozyklons, sondern auch bei einem bereits in Betrieb befindlichen Hydrozyklon durch Variation der Eintrittsgeschwindigkeit und durch das Verhältnis der ihn durch Ober- und Unterlauf verlassenden Volumenströme beeinflussen. Letzteres kann durch Ventile in den Austrittsöffnungen eingestellt werden. Grundsätzlich gilt, daß mit abnehmendem Unterlaufvolumenstrom die Konzentration im Unterlauf steigt. Ändert sich die Zusammensetzung des Schlamms, kann durch Änderung der schon angesprochenen Parameter die Trennwirkung des Hydrozyklons nachreguliert werden.

Hydrozyklone haben außerdem den Vorteil, daß mit ihnen nicht nur konzentriert, sondern auch fraktioniert werden kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, mit einer mehrstufigen Hydrozyklonanlage sowohl die Biomasse zu konzentrieren als auch Kalk und andere anorganische Feststoffe kontinuierlich abzutrennen, die sich sonst an Reaktorboden und -wänden anlagern und diskontinuierlich aus dem Reaktor entfernt werden müßten. Der Einsatz von Hydrozyklonen würde sich demnach überall dort anbieten, wo feststoffreiche Abwässer anfallen, wie z. B. in der Gemüseverarbeitung oder dort, wo im Methanreaktor anorganische Feststoffe entstehen, wie z. B. in der deutschen Zuckerindustrie.

## 1.4 Aufgabenstellung

Optimierungsbedarf einer konventionellen Anlage zur Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer (Kontaktschlammverfahren) besteht vor allem bei der Versäuerung auf den Teichen und bei der Ausschleusung von anorganischen Feststoffen (Kalk) im Methanreaktor.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte der Einfluß von Temperatur und pH-Wert auf die Versäuerung von Zuckerfabriksabwasser untersucht werden, um optimale Betriebsbedingungen zu ermitteln. Von besonderem Interesse war dabei, ob diese Variationen zu Veränderungen des Produktspektrums der Versäuerung führen und in wie weit dies die Abbauleistung im Methanreaktor beeinflußt. Anhand der Ergebnisse sollten Strategien zum optimalen Betrieb der Versäuerung von Zuckerfabriksabwasser entwickelt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit wurde im Rahmen des Projekts 2 "Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen" der DFG-Forscherguppe "Biologische Prozesse mit dispersen Feststoffen" an der TU Braunschweig durchgeführt. Der Untersuchungsschwerpunkt lag dabei auf der Konzentrierung und Fraktionierung von Biomasse aus Reaktoren zur anaeroben Behandlung von Zuckerfabriksabwasser. Die komplexe Thematik erforderte eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Verfahrenstechnikern, Chemikern und Biologen. Das Institut für Verfahrens- und Kerntechnik der TU Braunschweig hatte die Aufgabe, Hydrozyklone auszulegen, zu bauen und ihre Trennleistung zu beschreiben<sup>1</sup>. Die mikrobiologische Charakterisierung fraktionierter Bakterienagglomerate aus Anaerobschlämmen stand im Mittelpunkt der Untersuchungen des Instituts für Mikrobiologie der TU Braunschweig<sup>2</sup>. Die Aufgaben dieser Arbeit lagen in der kinetischen Charakterisierung der durch den Hydrozyklon konzentrierten Biomasse sowie der mit dem Hydrozyklon erzeugten Fraktionen und wurden am Lehrstuhl für Technologie der Kohlenhydrate der TU Braunschweig<sup>3</sup> durchgeführt.

Die Konzentrierung von Biomasse mit Hydrozyklonen ergibt nur dann einen Sinn, wenn die Mikroorganismen beim Konzentrieren durch den Hydrozyklon nicht geschädigt werden. Deshalb sollte der Einfluß der im Hydrozyklon auftretenden Scherkräfte auf die Mikroorganismen, insbesondere auf ihre Abbauaktivität untersucht werden. Desweiteren ergab sich die Fragestellung, ob es in der Partikelgrößenverteilung der Biosuspension Fraktionen mit unterschiedlicher Aktivität gibt. Dabei sollte ein möglicher Zusammenhang zwischen der Sinkgeschwindigkeit als Funktion der Partikelgröße und -dichte und der Aktivität von Bakterienagglom-

---

<sup>1</sup> Projekt 2a: „Aufkonzentrieren und Fraktionieren von Biomasse mit Hydrozyklonen“, Prof. Bohnet

<sup>2</sup> Projekt 2c: „Mikrobiologische Charakterisierung fraktionierter Bakterienagglomerate“, Prof. Näveke

<sup>3</sup> Projekt 2b: „Kinetische Charakterisierung fraktionierter Bakterienagglomerate“, Prof. Buchholz

meraten untersucht, beschrieben und ein möglicher Einfluß der Ergebnisse auf den Betrieb von industriellen Methanreaktoren diskutiert werden.

Die differenzierte Bestimmung der Aktivität des Anaerobschlammes bezüglich der wichtigsten Abwasserinhaltsstoffe wie Essig-, Propion-, Butter- und Milchsäure ist ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit. Neben Versuchen zur Abbaukinetik einzelner Säuren wurden auch Versuche mit Säuregemischen durchgeführt, da diese die tatsächlichen Abbauprozesse im Methanreaktor besser beschreiben als Einzelsäurekinetiken. Es sollte dazu ein mathematisches Modell entwickelt werden, das Vorgänge beim gleichzeitigen Abbau mehrerer Säuren beschreibt.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Anlagen zur anaeroben Abwasserreinigung

#### 2.1.1 Pilotanlage im Technikumsmaßstab

Aufbau und Betrieb der Pilotanlage orientierten sich an großtechnischen Anlagen zur anaeroben Abwasserreinigung in der Zuckerindustrie. Die Anlage (Abb. 2-1) bestand aus zwei Rührreaktoren, einer 100 l fassenden Versäuerungsstufe und einem nachgeschalteten Methanreaktor mit 150 l Fassungsvermögen. Die Temperatur wurde mittels Thermostaten und Schlangen- (im Versäuerungsreaktor) bzw. Mantelwärmetauscher (im Methanreaktor) reguliert.

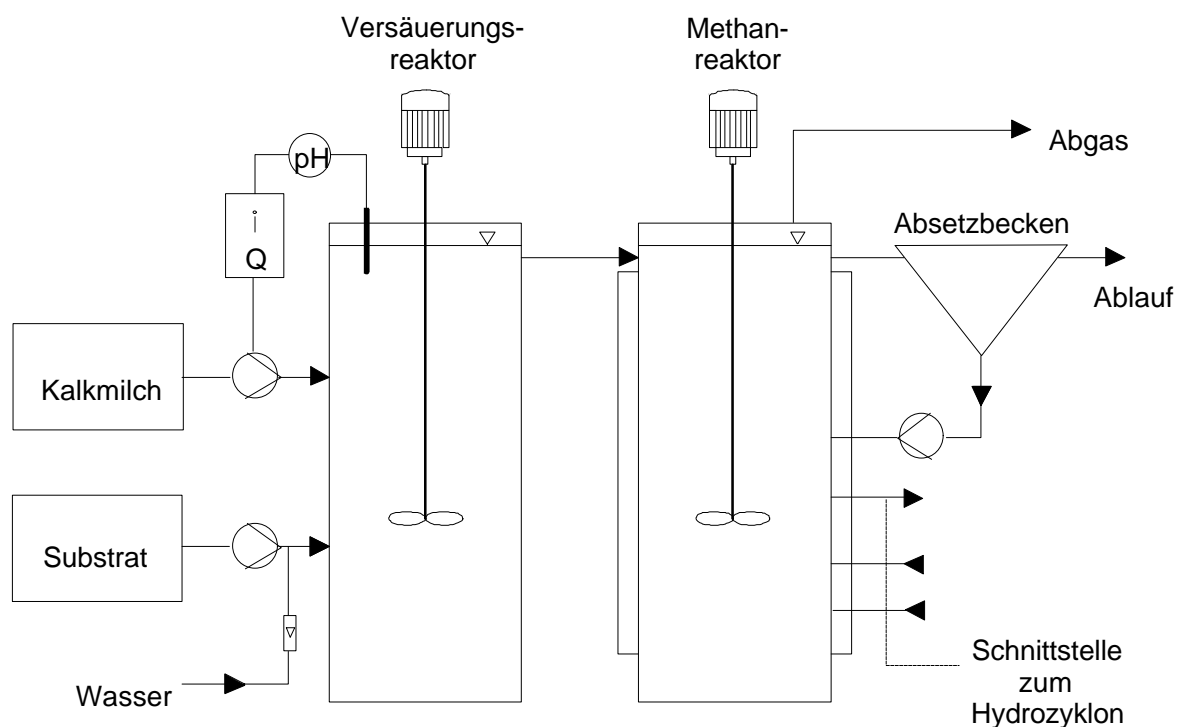


Abb. 2-1: Schema der Pilotanlage



Als Modellabwasser wurden Verdünnungen eines folgendermaßen zusammengesetzten Stammkonzentrats eingesetzt:

Tab.: 2-1 Zusammensetzung des Stammsubstrats

Komponente	Konzentration [g/l]
Melasse	400
Saccharose	160
Kaliumdihydrogenphosphat	1,2

Aufgrund des hohen Anteils anorganischer Substanzen in der Melasse (ca. 10 %, Schiweck, 1994) konnte auf den Zusatz weiterer Nährsalze verzichtet werden. Der hohe Anteil an anorganischen Substanzen war jedoch auch der Grund dafür, daß nicht ausschließlich die billigere Melasse, sondern auch Zucker als Substrat verwendet wurde. Das Substrat wurde mit Wasser entsprechend der Belastung im Schwemmwasser von Zuckerfabriken auf einen CSB-Wert von 18 g/l verdünnt in den Versäuerungsreaktor gepumpt. Über eine Regeleinheit wurde mit Kalkmilch (100 g/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) der pH-Wert in der Versäuerungsstufe eingestellt und konstant gehalten. Die gelösten Versäuerungsprodukte (Hauptkomponenten: Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure) gelangten mit einer durchschnittlichen CSB-Konzentration von 15 g/l in den Methanreaktor, wo durch acetogene und methanogene Bakterien ein Abbau zu Kohlendioxid und Methan erfolgte. Die Gasentwicklung wurde mit einem Gasvolumenstrommeßgerät gemessen. Das gereinigte Abwasser und der Schlamm des Methanreaktors strömten durch einen Überlauf in ein 25 l großes Absetzbecken, in dem der Schlamm unspezifisch durch Sedimentation vom Abwasser (Ablauf) getrennt und über eine Schlauchpumpe in den Methanreaktor zurückgeführt wurde.

### 2.1.2 Industrielle Anlagen

In der Zuckerfabrik ZF 1 wurden Untersuchungen mit Hydrozyklonen an einem technischen Methanreaktor durchgeführt. In dieser Fabrik wurde die mit dem Abwasser über eine als Bruckner bezeichnete Sedimentationseinheit aus dem Schwemmwasserkreislauf abgeschiedene Rübenerde in Stapelteichen aufgelandet. Das Abwasser durchströmte sechs kaskadenförmig angeordnete Teiche, wobei die im wesentlichen enthaltenen Zucker durch fermentative Bakterien umgesetzt wurden. Im letzten Teich setzte bereits eine Methanisierung des bis hierher schon vollständig versäuerten Abwassers ein. Das in den Methanreaktor gepumpte Abwasser hatte einen pH-Wert von 7,8 und enthielt als Hauptkomponenten Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

Der Methanreaktor hatte ein Volumen von 3000 m<sup>3</sup> und wurde auf durchschnittlich 35 °C thermostatisiert. Die Durchmischung des Reaktors erfolgte über Gasumwälzung (System "Philipp Müller"; Kanow und Kirchheim, 1984). Der zur Klärung des Abwassers und zur Rückführung der Biomasse in den Methanreaktor nachgeschaltete Eindicker hatte ein Volumen von 1250 m<sup>3</sup>. Der Hydrozyklon wurde an einen Bypass der Rohrleitung zwischen Methanreaktor und Eindicker angeschlossen.

In der Zuckerfabrik ZF 2, in der Untersuchungen sowohl an den Versäuerungs- teichen als auch am Methanreaktor durchgeführt wurden, wurde das anfallende Abwasser zunächst zusammen mit im Bruckner sedimentierter Rüben- erde in einen Auflandeteich gepumpt, in dem sich die Rüben- erde absetzte. Über drei weitere Teiche gelangte das Abwasser in einen 1500 m<sup>3</sup> großen Reaktor ohne Durchmischungseinheit. Dieser Reaktor wurde ursprünglich als Versäuerungs- reaktor geplant und gebaut. Da aber im allgemeinen schon auf den Teichen eine vollständige Versäuerung der Zucker erfolgte, wurde dieser Reaktor als zusätzlicher Methanreaktor eingesetzt. Der nachgeschaltete eigentliche Methan- reaktor hatte ein Volumen von 3000 m<sup>3</sup>. Es handelte sich dabei wie in der Zuckerfabrik ZF 1 um ein "Philipp Müller"-System mit Gasumwälzung. Das Volumen des Eindickers betrug 1500 m<sup>3</sup>.

### 2.1.3 Laborreaktoren

Zur Untersuchung fraktionierten Anaerobschlamm- s wurden zwei identisch ausge- stattete Laborfermenter (B. Braun Melsungen Laborfermentor Biostat) (Marschall, 1993) verwendet. Für die Untersuchungen wurden 10 l-Kulturgefäße mit Rührwelle und Schikanen-Wärmetauscher verwendet. Die Fermenter wurden mit einem elektrischen Temperaturfühler, einem Quecksilberthermometer und einer Thermofalle zur Verhinderung des Rückwachsens von Anaerobschlamm in das Substrat bestückt. Die Temperatur wurde auf 37 °C reguliert.

Als Substrat wurde ein Modellabwasser mit einem CSB von 120 g/l verwendet und über die Thermofalle zudosiert. Das Substrat enthielt neben Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure verschiedene Mineralsalze, Spurenelemente und Vitamine (vgl. Aretz, 1994) .

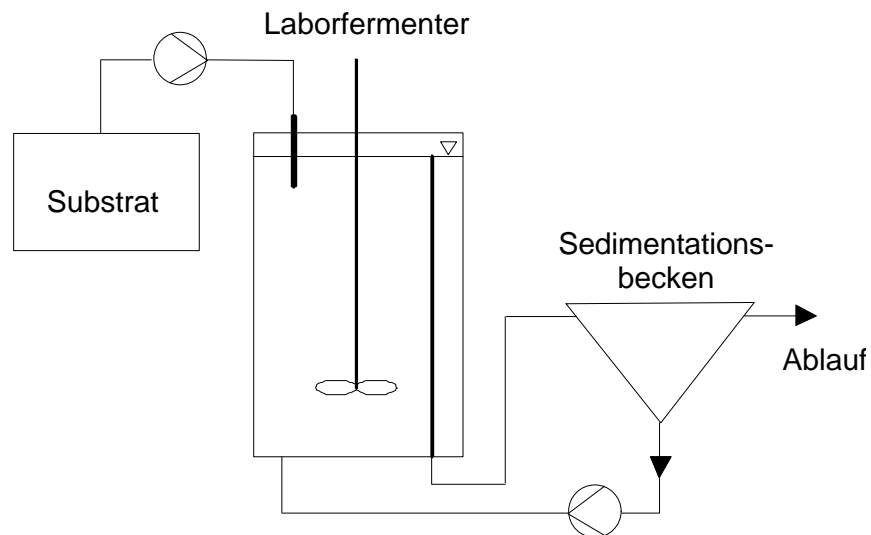


Abb. 2-2: Schema des Laborreaktors (Marschall, 1997)

Die mit 5 l Anaerobschlamm gefüllten und mit Stickstoff gefluteten Reaktoren wurden mit kontinuierlicher Substratdosierung betrieben. Das bei der täglichen Probenahme entnommene Volumen entsprach dem Volumen des an einem Tag zudosierten Substrats, so daß das Gesamtvolumen im Reaktor konstant 5 l betrug.

#### 2.1.4 Kinetikreaktor

Für die Kinetikversuche wurden 1l-Rührreaktoren eingesetzt. Die Rührgeschwindigkeit wurde so niedrig eingestellt, daß gerade eine Aufsuspendierung des Anaerobschlammes erreicht und nur möglichst wenig Energie durch das Rühren eingetragen wurde. Über einen Mantelwärmetauscher und einen Thermostaten konnte die Temperatur reguliert werden. Die Probenahme erfolgte mittels einer Spritze über ein im Reaktordeckel angebrachtes Septum.

## 2.2 Hydrozyklonanlagen

Die Untersuchungen zur Fraktionierung und Konzentrierung von Anaerobschlamm wurden an drei verschiedenen Versuchsanlagen durchgeführt:

- einstufige Hydrozyklonanlage
- zweistufige Hydrozyklonanlage
- der Multiple Solids Fractionating (MSF-) Hydrozyklon



	mm
$d_a$	50
$d_i$	10
$d_o$	20
$d_u$	10
$a$	15,3
$b$	5,1
$h_k$	225
$h$	250
$h_z$	60
$h_g$	285
$\varepsilon$	11,3 °

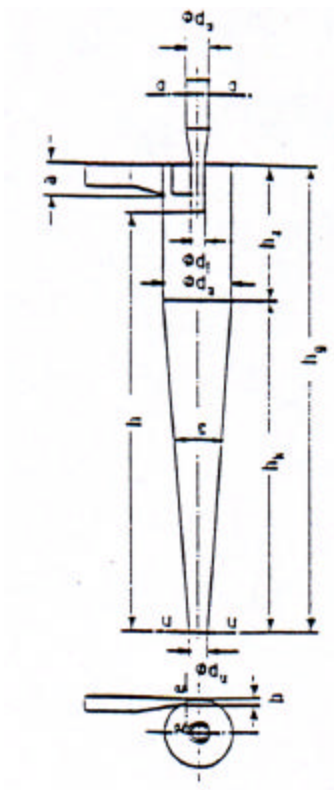


Abb. 2-4: Geometrie des Hydrozyklons (Bohnet et al., 1997)

Die Proben von Ober- und Unterlauf wurden jeweils über ein Drei-Wege-Ventil entnommen. Die Probenahme des Einlaufs erfolgte über einen Kugelhahn, der an einer Rohrleitungsabzweigung angebracht war. Da das Öffnen der Ventile einen Druckabfall im System zur Folge hatte, veränderten sich die Strömungsverhältnisse im Hydrozyklon, wodurch sich auch die Probenzusammensetzung veränderte. Daher konnte nur das Probenvolumen aus den Rohrleitungen entnommen werden, welches sich zu Beginn der Probenahme bereits hinter den Austrittsöffnungen des Hydrozyklons befand.

### 2.2.1 Zweistufige Hydrozyklonanlage

Die zweistufige Hydrozyklonanlage bestand aus zwei in Reihe geschalteten Hydrozyklonen. Für die Probenahme wurde nach den Erfahrungen mit der Probenahme an der einstufigen Hydrozyklonanlage eine Bypass-Konstruktion gewählt, um Störungen der Strömungsverhältnisse im Zyklon während der Probenahme zu vermeiden. Im Bypass der Probenahmestellen konnte jeweils zwischen zwei Drei-Wege-Kugelhähnen ein Probenvolumen von 350 ml eingeschlossen werden. Anschließend wurde die Probe mit Stickstoff in ein Probengefäß überführt, welches sich unterhalb der Auslauföffnung des Drei-Wege-Kugelhahns befand.

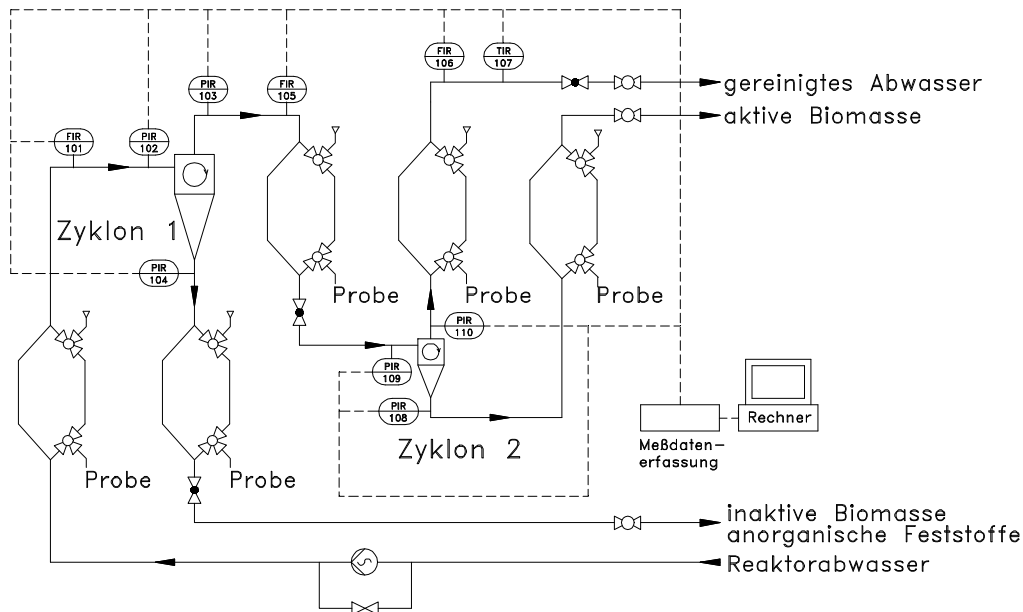


Abb. 2-5: Schema der zweistufigen Hydrozyklonanlage (Bohnet et al., 1997)

Mit Hilfe dieser Anlage konnte die aus dem Reaktor austretende Biosuspension in drei Stoffströme unterschiedlicher Zusammensetzung aufgeteilt werden. Angestrebt wurde zunächst, wie in Abbildung 2-5 ersichtlich, über den Unterlauf des ersten Hydrozyklons die anorganischen Feststoffe und die inaktive Biomasse abzutrennen. Die aktive Biomasse sollte über den Oberlauf des ersten Zyklons in den zweiten gelangen und dort über den Unterlauf konzentriert werden. Der Oberlauf des zweiten Zyklons sollte weitestgehend von Biomasse befreit werden.

Tab. 2-3: Geometrische Abmessungen der Hydrozyklonen der zweistufigen Hydrozyklonanlage (Bohnet et al., 1997)

	Zyklon 1	Zyklon 2
	mm	
$d_a$	50	40
$d_i$	10	10
$d_u$	10	8
$a$	15	14
$b$	5	4,6
$h_k$	229	183
$h$	254	203
$h_z$	60	48
$h_g$	289	231
$\epsilon$	10°	10°

### 2.2.3 Der Multiple Solids Fractionating (MSF-) Hydrozyklon

Dieser Zyklon wurde vom Institut für Verfahrens- und Kerntechnik der TU Braunschweig entwickelt und gebaut.

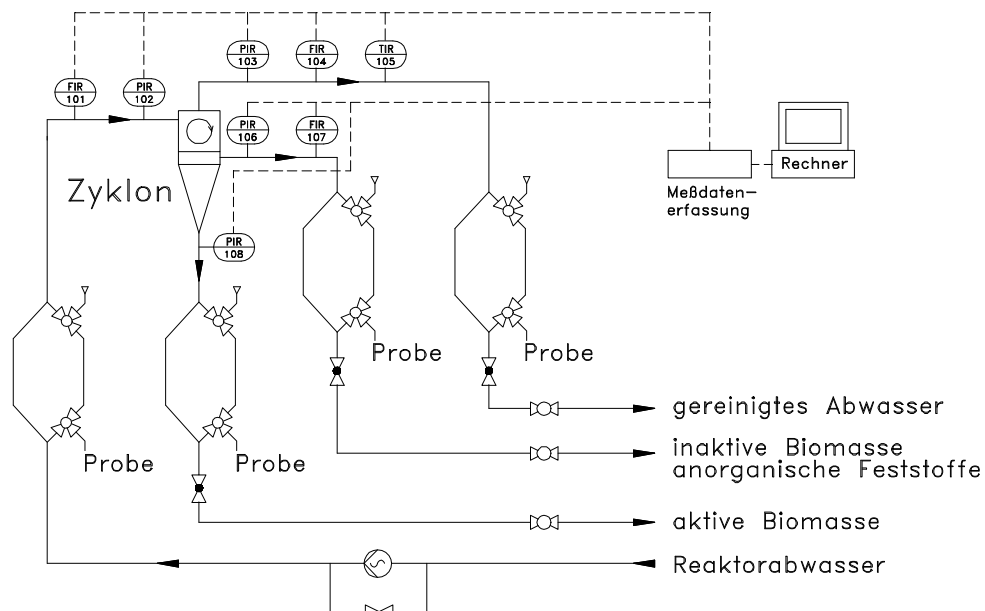


Abb. 2-6: Schema der Hydrozyklonanlage mit dem MSF-Hydrozyklon (Bohnet et. al., 1997)

	mm
$d_a$	50
$d_i$	10
$d_u$	10
$d_{rsi}$	44
$h_{tr}$	35
$h_z$	58
$h_{zg}$	96
$h_g$	305
$h_k$	189
$h_w$	17
$h_e$	15
$B$	5
$E$	12
$F$	3
$\varepsilon$	$10^\circ$

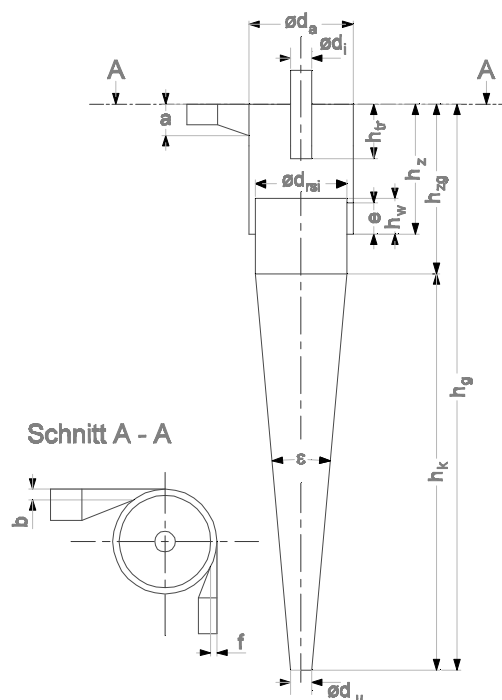


Abb. 2-7: Geometrische Abmessungen des MSF-Hydrozyklons (Bohnet et al., 2000)

Der MSF-Hydrozyklon lässt sich auf einfache Art aus einem konventionellen Zyklon ableiten. Im zylindrischen Bereich wurde ein tangentialer Ablauf eingefügt. Zudem wurde im Bereich des tangentialen Ablaufs ein Ringspalt eingefügt, um den an der Zyklonwand abgeschiedenen Feststoff besser einfangen und austragen zu können.

Mit dem MSF-Hydrozyklon konnten wie mit der zweistufigen Anlage drei Stoffströme unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt werden. Im Vergleich zur zweistufigen Versuchsanlage sollten anorganische Feststoffe und inaktive Biomasse nicht über den Unterlauf, sondern über den tangentialen Ablauf ausgetragen werden (Abb. 2-6). Die aktive Biomasse sollte den Zyklon konzentriert über den Unterlauf verlassen, und das von Feststoffen weitestgehend befreite, gereinigte Abwasser sollte aus dem Zyklon über den Oberlauf ausgetragen werden.

## **2.3 Analytische Methoden**

### **2.3.1 Probenvorbereitung**

Alle Proben wurden zunächst zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und über einen Nitrozellulose-Filter (Porendurchmesser 0,20 µm) membranfiltriert. Im Überstand wurden der "Chemische Sauerstoffbedarf" und die Konzentration an organischen Säuren bestimmt und aus dem Rückstand der Zentrifugation die Trockensubstanz und die organische Trockensubstanz ermittelt.

### **2.3.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)**

Der "Chemische Sauerstoffbedarf" bezeichnet die Sauerstoffmasse, die für eine vollständige Oxidation aller oxidierbaren Wasserinhaltsstoffe nötig ist und ergibt eine quantitative Aussage über die im Abwasser enthaltenen oxidierbaren Substanzen. Er ist damit in der Regel ein Maß für den organischen Kohlenstoffgehalt im Abwasser.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die CSB-Bestimmungen nach DIN 38409 Teil H 41 durchgeführt. Bei dieser Methode werden die oxidierbaren Wasserinhaltsstoffe in schwefelsaurer Silbersulfatlösung bei 160 °C durch Kaliumdichromat oxidiert.



### 2.3.3 Ionenchromatographische Analyse von organischen Säuren

Die Konzentration von Milch-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure wurde mit der Ionenausschlußchromatographie gemessen. Der Aufbau der eingesetzten HPIC-Anlage ist nachfolgend aufgeführt.

<b>Pumpe:</b>	IC-Pumpe 697 (Fa. Metrohm) Fluß: 0,67 ml/min
<b>Autosampler:</b>	Autosampler 698 (Fa. Metrohm)
<b>Ionenchromatograph:</b>	Ionenchromatograph 690 (Fa. Metrohm): 100 µl Probenschleife:
<b>Säule:</b>	Anionen-Ausschluß-Säule (Wescan Anion Exclusion Column, Fa. Alltech) Maße: 300 · 7,8 mm Zusammensetzung: total sulfoniertes Polystyrol-divinylbenzol-Kationen-Austauschharz Partikelgröße: 10 µm Eluent: 2 mmol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Detektor:</b>	HPLC-Spektralphotometer LAMBDA 1000 (Fa. Bischoff) Deuteriumlampe, Wellenlänge $\lambda = 210$ nm
<b>Auswertung:</b>	Gynkosoftware Version 5.3

### 2.3.4 Enzymatische Bestimmung von Saccharose und Glukose

Saccharose und Glukose wurden enzymatisch mittels eines Bioanalysators der Firma Yellow Springs (YSI 2700) bestimmt.

### 2.3.5 Bestimmung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS)

Zur Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz wurde ein bestimmtes Volumen aus den Reaktoren bzw. aus dem Hydrozyklon abgezogen und zentrifugiert. Der Überstand wurde abdekantiert und der Rück-

stand bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Auswaage der Trockensubstanz wurde die Probe fünf Stunden lang bei 550 °C im Muffelofen geglüht. Die organische Trockensubstanz ergab sich aus der Gewichts Differenz zwischen getrockneter und geglühter Probe. Die dabei gemessenen Gewichte wurden auf das eingesetzte Volumen bezogen.

### **2.3.6 Mikroskopische Untersuchungen**

#### **2.3.6.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen**

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben in Abhängigkeit von der enthaltenen Trockensubstanz mit steriler NaCl-Lösung (8,18 g/l) aufgeschwemmt. Diese Suspension wurde mit einem Lichtmikroskop (Zeiss Mikroskop Standard) mit Phasenkontrasteinrichtung und Photobus bei 125-, 500- und 1250-facher Vergrößerung mikroskopiert.

#### **2.3.6.2 Sekundärelektronenmikroskopische Untersuchungen**

Bei der Präparation der Proben für die sekundärelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden zwei verschiedene Verfahren zur Fixierung und Trocknung gewählt (Waurich 1995).

##### Chemische Fixierung und Kritisch-Punkt-Trocknung (Bullock 1984):

100 µl Probe wurden in 5 ml Phosphatpuffer (0,1 mol/l, pH 7,0) suspendiert und langsam durch Polycarbonatfilter (Porendurchmesser 0,2 µm) filtriert. Die mit dem Probenmaterial nach innen gefalteten Filter wurden in Präparationskörbchen überführt, 60 Minuten in Glutardialdehydlösung (2 % in Phosphatpuffer) fixiert, zweimal 20 Minuten in Phosphatpuffer gewaschen, in steigender Acetonreihe (20, 40, 60, 80 % (v/v)) je 20 Minuten entwässert und zweimal 20 Minuten in 100 % Aceton inkubiert. In einer Kritisch-Punkt-Apparatur (Bio-Rad Polaron E 3100) wurde das Aceton bei 10 °C in drei Waschgängen gegen flüssiges Kohlendioxid ausgetauscht. Anschließend wurden die Präparate in der Apparatur unter Druck aufgeheizt und nach Überschreiten des kritischen Punkts von Kohlendioxid bei 40 °C und etwa 8 MPa von Kohlendioxid befreit.

### Physikalische Fixierung und Gefriertrocknung

0,5 ml Probe wurden in 4,5 ml Phosphatpuffer suspendiert und in dünner Schicht auf Polycarbonatfilterquadrate (0,2 µm Porendurchmesser, 5 mm Kantenlänge) aufgetragen. Die Filterquadrate wurden schnell in schmelzenden Stickstoff (etwa -210 °C) eingetaucht, etwa 10 Sekunden vorsichtig darin geschwenkt und in flüssigen Stickstoff (- 196 °C) überführt. Die Präparate wurden bei - 25 °C und einem Druck unter 60 Pa getrocknet. Die Filterstücke mit den getrockneten Proben wurden mit doppelseitigem Klebeband auf Aluminiumstiftprobenteller geklebt, die Ecken der Filterstücke mit schnelltrocknendem Leitsilber versehen und die Oberfläche der Präparate in einer Sputteranlage (Balzers SCD 040) mit Argon als Betriebsgas bei 70 mA 85 Sekunden mit Gold besputtert.

Die Präparate wurden in einem Sekundärelektronenmikroskop (Philips Industrial & Electroacoustic Systems SEM 515) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV betrachtet. Für die Photographie wurden eine Spiegelreflexkamera (Contrax 167 MT) und Schwarzweißfilme (Ilford FP4) verwendet.

### **2.3.6.3 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen**

1,0 ml Probenmaterial wurde mit 1,0 ml Phosphatpuffer (0,1 mol/l, pH 7,0) mit Agar (2 %, 45 °C) gemischt, in dünnen Schichten erstarrt und in Würfel von 1 mm Kantenlänge geschnitten. Diese Würfel wurden 60 Minuten in Glutardialdehydlösung (2 % in Phosphatpuffer mit 1 % Alcianblau) fixiert, dreimal 10 Minuten in Phosphatpuffer gewaschen. Danach 60 Minuten in OsO<sub>4</sub>-Lösung (1 % in Phosphatpuffer mit 1 % Alcianblau) fixiert, dreimal mit Phosphatpuffer gewaschen und in steigender Acetonreihe (20, 40, 60, 80 % (v/v)) je 10 Minuten entwässert. Zu den Agarwürfeln in 0,5 ml Aceton wurden 0,5 ml Kunstharzkomponentengemisch (Tabb Spurr Resin Kit®) gegeben. Nach 24 Stunden wurde 1,0 ml Kunstharzkomponentengemisch zugegeben, 90 Minuten inkubiert, die Flüssigkeit von den Agarwürfeln abgesaugt und wieder 1,5 ml Kunstharzkomponentengemisch zugegeben. Nach weiteren 24 Stunden erfolgte ein erneuter Austausch der 1,5 ml des Kunstharzkomponentengemischs. Nach 3 Stunden wurden die Agarwürfel mit frischem Kunstharzkomponentengemisch in Einbettungsgießformen aus Silikon-gummi (Balzers) gegeben und 8 Stunden bei 70 °C polymerisiert.

Aus den auspolymerisierten Kunstharzblöcken wurden vierseitige Pyramiden geschnitten (Robinson et al. 1985). Mit einem Ultramikrotom (Reichert/Jung Ultracut) wurden bei einer Schnittgeschwindigkeit von 2 mm/s und einem Objektvorschub von 70 nm mit Glasmessern Ultradünnschnitte angefertigt. Die Schnitte wurden mit Chloroform gestreckt und auf mit Formvar®-beschichtete Kupfernetze (3 mm

Durchmesser, 150 und 200 Maschen/Inch) aufgetragen (Plattner et al. 1987). Die Schnittpreparate auf den Kupfernetzen wurden zunächst 5 Minuten mit einer Uranylacetatlösung (40 g/l in Methanollösung 70 % (v/v)) kontrastiert und nacheinander je zehnmal in Methanol (60 % (v/v)), Methanol (30 % (v/v)) und H<sub>2</sub>O dest. getaucht. Anschließend wurden sie 10 Minuten in kohlendioxidarmer Atmosphäre mit Bleicitratlösung (3 g/l in 0,1 mol/l NaOH-Lösung) kontrastiert, nacheinander je 15 Sekunden mit NaOH-Lösung (0,02 mol/l) und H<sub>2</sub>O dest. abgespült, je zehnmal in zwei Gefäße mit H<sub>2</sub>O dest. eingetaucht und an der Luft getrocknet.

Die getrockneten Präparate wurden in einem Transmissionselektronenmikroskop (Philips EM 300) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV betrachtet. Für die Photographie wurden Schwarzweißplanfilmnegative (Agfa Scientia) verwendet.

Alle mikroskopischen Untersuchungen wurden von Frau Dr. Andrea Marschall am Institut für Mikrobiologie der TU Braunschweig durchgeführt.

### **2.3.7 Kinetische Untersuchungen**

Die Bestimmung der kinetischen Parameter erfolgte über diskontinuierliche Kinetiken (Batch-Versuch) in einem 1l-Kinetik-Reaktor. Nach Zugabe einer Stoßbelastung (Saccharose bei der Versäuerung, Säuren beim Anaerobschlamm) wurde die Abnahme des Substrats mit der Versuchszeit über diskontinuierliche Probenahme und anschließender Messung der Konzentration des abzubauenen Substrats verfolgt. Der Abbau einer Stoßbelastung im Batch-Versuch erfolgt nach Michaelis-Menten bei hohen Konzentrationen mit maximaler Geschwindigkeit und linear. Um die maximale Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\max}$  zu ermitteln reichen schon wenige Meßpunkte im linearen Bereich aus. Bei Absinken der Konzentration in den Substrat-limitierten Bereich verlangsamt sich die Reaktion und der Kurvenverlauf flacht ab. Dieser Kurvenbereich ist maßgebend für die Ermittlung der Michaelis-Menten-Konstante  $K_M$ . Die aus Batch-Versuchen bestimmte  $K_M$ -Werte sind wenig sensitiv, da im entscheidenden nicht-linearen Bereich nur wenig Meßpunkte aufgenommen werden können. Dies gilt vor allem bei Reaktionen mit niedrigen  $K_M$ -Werten, wie z. B. beim anaeroben Abbau von Milch-, Essig- und Propionsäure. Da zur Charakterisierung der Aktivität von Schlämmen aber der  $v_{\max}$ -Wert relevant ist, erwiesen sich Batch-Versuche als eine geeignete Methode für die vorgesehenen Untersuchungen.

### 3    **Versäuerung von Zuckerfabriksabwasser**

Voraussetzung für einen vollständigen anaeroben Abbau saccharidhaltiger Abwässer zu Kohlendioxid und Methan ist eine gut funktionierende Hydrolyse und Versäuerung der organischen Abwasserinhaltsstoffe. Um hohe Umsatzraten im Methanreaktor erzielen zu können, sollte in der Versäuerungsstufe eine möglichst vollständige Umsetzung der organischen Abwasserinhaltsstoffe in für acetogene und methanogene Bakterien leicht verwertbare Substrate wie Essigsäure, Ethanol und Buttersäure angestrebt werden (Frenzel, 1995). Pipyn und Verstraete (1981) stellen beim Vergleich verschiedener Substanzen in Hinblick auf ihre Eignung als Substrat für Methanreaktoren folgende Reihenfolgen auf: Milchsäure, Ethanol, Buttersäure, Essigsäure und zuletzt Propionsäure. Sie schlagen deshalb Milchsäure und Ethanol als anzustrebende Produkte der Versäuerungsstufe vor. Neuere Untersuchungen zeigen aber, daß dieser Vorschlag nicht sinnvoll ist. Bei hohen Belastungen mit Milchsäure wird diese im Methanreaktor aus energetischen Gründen zunächst zu Propionsäure umgesetzt (Zellner et al., 1994), was wiederum nach Pipyn und Verstraete (1981) das am schwierigsten zu verwertende Substrat ist.

In der Zuckerindustrie findet die Versäuerung in der Regel unkontrolliert auf Auflande- oder Versäuerungsteichen statt. Eine Kontrolle und Regelung des Hydrolyse- und Versäuerungs Vorgangs ist so kaum möglich. Eine unvollständige Versäuerung ist auf niedrige Außentemperaturen zurückzuführen. Um den Prozeß regulieren zu können, werden zunehmend geschlossene Versäuerungsreaktoren gebaut. Diese bieten zudem den Vorteil, daß aufgrund der geschlossenen Bauweise keine Geruchsbelästigung auftreten kann. Das so vorversäuerte Wasser wird im Methanreaktor zu Kohlendioxid und Methan umgesetzt und so endgültig gereinigt.

Eine räumlichen Trennung der acidogenen Phase von der acetogenen und der methanogenen Phase des anaeroben Abbaus ist aufgrund unterschiedlicher pH-Optima der beteiligten Bakterien sinnvoll, da dies zu höheren Umsatzraten (Cohen et. al., 1980) und zu einer Stabilisierung des gesamten Abbauprozesses (Cohen et. al., 1981) führt. Daneben werden einige für acetogene und methanogene Bakterien toxische Substanzen durch acidogene Bakterien abgebaut, so daß sich diese Substanzen bei räumlicher Trennung der Stufen nicht mehr negativ auf den Gesamtprozeß auswirken können (Zoetemeyer, 1982a). Die Versäuerungsstufe wirkt außerdem als „metabolischer Puffer“ für den Methanreaktor bei Veränderungen in der Zusammensetzung des Abwassers (Zoetemeyer, 1982a).

Die Abbauprozesse und die Bakterienzusammensetzung im Methanreaktor werden durch die Produktverteilung im Abwasser aus der Versäuerungsstufe beeinflusst. Die Produktverteilung in der Versäuerung wird u. a. durch die Temperatur und den pH-Wert bestimmt. Der Einfluß dieser Parameter auf die Versäuerung, das entstehende Produktspektrum sowie den nachgeschalteten Methanreaktor wurde untersucht. Dazu wurden Untersuchungen an der Pilotanlage und an den Versäuerungsteichen einer Zuckerfabrik durchgeführt. Es wurde sowohl der Einfluß kurzzeitiger Änderungen der Temperatur bzw. des pH-Werts ohne Adaption der Kulturen als auch der Einfluß langfristiger Änderungen mit Adaption der untersuchten Kultur an die geänderten Bedingungen bestimmt.

### **3.1 Einfluß der Temperatur**

#### **3.1.1 Kurzzeiteinflüsse**

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluß der Temperatur auf eine bei 37 °C und pH 5,5 adaptierte Kultur aus der Versäuerungsstufe der Pilotanlage untersucht. Dazu wurde in Batch-Versuchen die Umsetzungsgeschwindigkeit von Saccharose bei Temperaturen zwischen 5 °C und 55 °C bestimmt und die Bildung organischer Säuren untersucht. Adaptionseffekte sind aufgrund der kurzen Laufzeit (< 8 h) der Batch-Versuche auszuschließen.

Für die Geschwindigkeit der Saccharoseversäuerung in Abhängigkeit von der Temperatur ergab sich eine typische Optimumskurve (Abb. 3-1). Das gemessene Temperaturoptimum liegt mit 41 °C etwas höher als die Temperatur (37 °C), an die die untersuchte Kultur adaptiert war. Die kurzzeitige geringe Temperaturerhöhung von 37 °C auf 41 °C führte zu einem beschleunigten Stoffwechsel. Ein bei höheren Temperaturen auf die Denaturierung von Enzymen zurückzuführendes deutliches Absinken der Saccharoseabbaugeschwindigkeit wurde erst bei Temperaturen über 45 °C beobachtet. Das Optimum verläuft zwischen 37 °C und 45 °C recht flach und die Abbaugeschwindigkeit liegt in diesem Bereich immer über einem Wert von 96 % bezogen auf die maximale Abbaugeschwindigkeit. Dieses Resultat deckt sich mit dem Ergebnis parallel durchgeführter Versuche zum Einfluß der Temperatur auf die CO<sub>2</sub>-Produktionsraten während der Versäuerung von Saccharose (Roth, 1998).

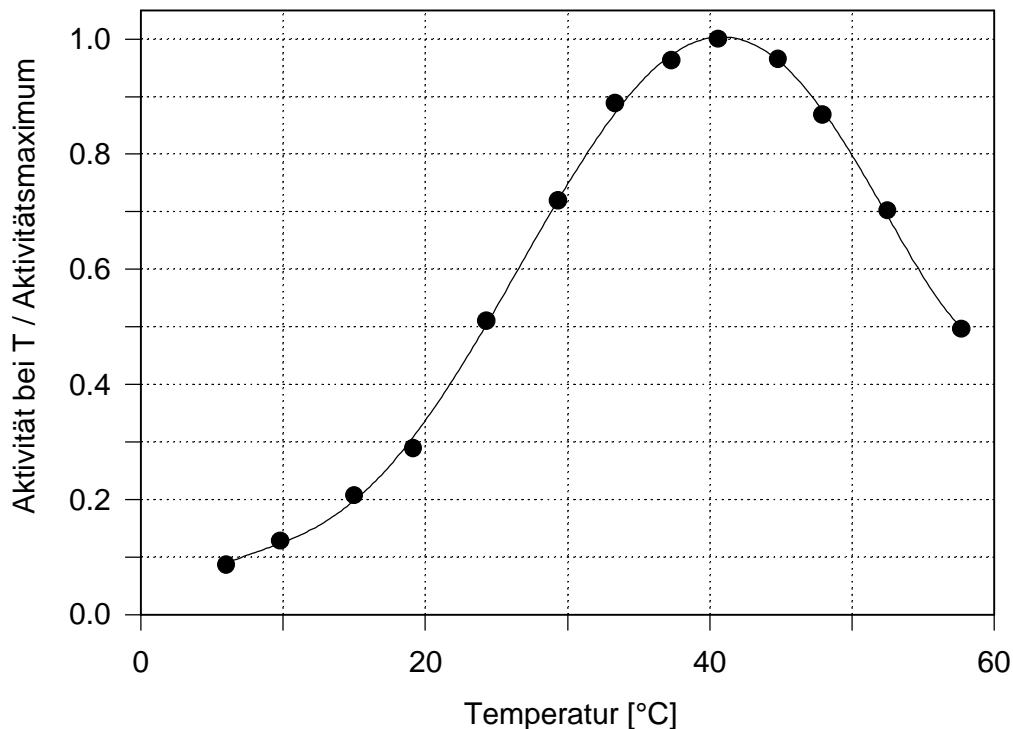


Abb. 3-1: Temperaturabhängigkeit der Saccharoseabbaugeschwindigkeit einer bei 37 °C adaptierten Kultur

Neben dem Einfluß der Temperatur auf die Aktivität der versäuernden Bakterien ist, gerade hinsichtlich eines störungsfreien Betriebs des Methanreaktors, das bei der Versäuerung entstehende Produktspektrum von Interesse. Es zeigte sich, daß bei niedrigen Temperaturen bis 10 °C in den Batch-Versuchen nur sehr langsam Essigsäure als einzige Säure gebildet wurden. Im Bereich des Temperatur-optimums für den Saccharoseabbau zwischen 37 °C und 45 °C wurde die Bildung von Essig-, Propion- und Buttersäure nachgewiesen, wobei auch in diesem Temperaturbereich Essigsäure den größten Anteil am Säurespektrum ausmachte. Mit steigender Temperatur über 45 °C nahm die Bildungsgeschwindigkeit aller Säuren wieder ab. Die Milch-, Essig- und Propionsäurebildung wurde dabei stärker gehemmt als die der länger-kettigen Buttersäure.

### 3.1.2 Kontinuierliche Untersuchungen

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluß der Temperatur über einen längeren Zeitraum untersucht, so daß eine biologische Adaption des Systems an die veränderten Bedingungen erfolgen konnte. Die Untersuchungen wurden an der Pilotanlage durchgeführt (Abb. 2-1), wobei die Temperatur in der Versäuerungsstufe variiert und der Methanreaktor konstant bei 37 °C betrieben wurde. Der pH-Wert der Versäuerung wurde konstant auf 5,5 gehalten. Im Methanreaktor lag ein pH-Wert von 7,0 vor. Zulaufkonzentration, -zusammensetzung und der Volumen-

strom zur Versäuerung blieben ebenfalls während des gesamten Versuchs konstant (s. Kap. 2.1.1). Die Verweilzeit betrug drei Tage. Jeweils nach Einstellung eines konstanten Säurespektrums im Versäuerungsreaktor wurden Proben aus dem Versäuerungs- und Methanreaktor entnommen und im 1l-Batch-Reaktor die Geschwindigkeit des Saccharoseabbaus sowie die Bildung und der Abbau organischer Säuren untersucht. Danach wurde die Temperatur in der Versäuerungsstufe erhöht und die resultierende Veränderung des Säurespektrums bis zum nächsten Gleichgewichtszustand ermittelt.

Bei Temperaturen in der Versäuerungsstufe bis 10 °C dominierte Milchsäure im Spektrum, während bei höheren Temperaturen kaum noch Milchsäure im Versäuerungsreaktor nachzuweisen war (Abb. 3-2).

Die Konzentration an Essigsäure nahm bei Erhöhung der Temperatur von 6 °C auf 10 °C ab, stieg aber bei weiterer Temperaturerhöhung auf 20 °C stark an. Zwischen 20 °C und 30 °C blieb die Essigsäurekonzentration konstant. Bei 37 °C wurde der höchste Anteil für Essigsäure am Gesamtspektrum gemessen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 43 °C nahm die Essigsäurekonzentration wieder ab.

Sowohl die Propion- als auch die Buttersäurekonzentration stieg mit zunehmender Temperatur bis 20 °C stetig an. Bei Änderung der Temperatur in der Versäuerung von 20 °C auf 30 °C nahm der Buttersäurewert weiter zu, während die Propionsäure fast vollständig aus dem Spektrum verschwand. Bei 37 °C nahm auch die Buttersäurekonzentration ab, bei weiterer Temperaturerhöhung auf 43 °C nahm sie aber wieder zu.

Signifikant ist das fast vollständige Verschwinden der Milchsäure bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C auf 20 °C und die ebenfalls fast vollständige Abnahme der Propionsäurekonzentration im Versäuerungsreaktor bei einer Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 30 °C. Das Verschwinden der Milchsäure im Spektrum der Versäuerung bewirkte eine Zunahme des Anteils der anderen drei Säuren, während die Abnahme der Propionsäurekonzentration nur zu einer verstärkten Buttersäurebildung im Versäuerungsreaktor führte.



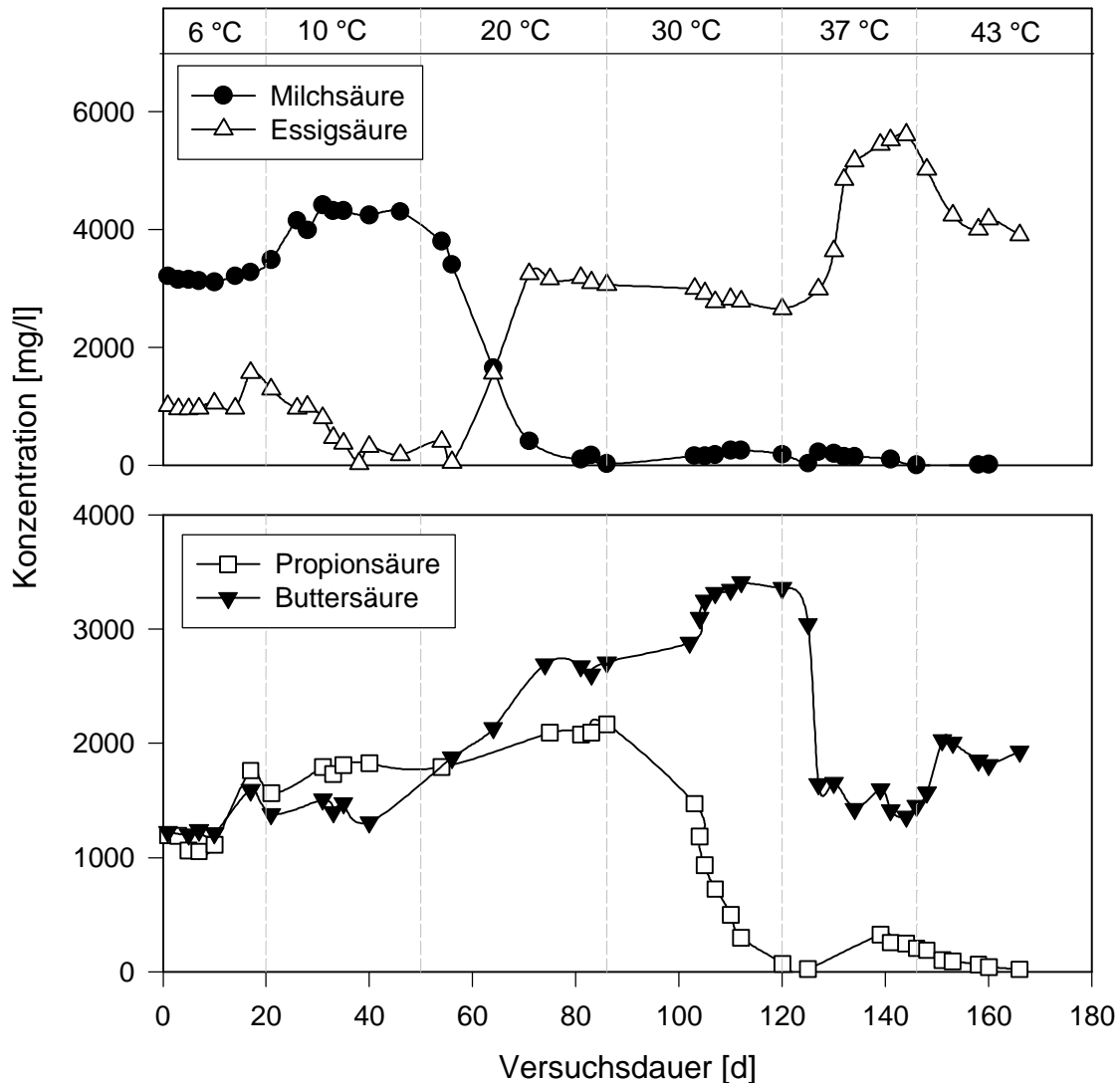


Abb. 3-2: Einfluß der Temperatur auf das Produktspektrum der Versäuerungsstufe

Bezogen auf die Abbaubarkeit der gebildeten Säuren im Methanreaktor sollten nach diesen Ergebnissen Temperaturen über 30 °C angestrebt werden, da bei diesen Temperaturen der Anteil an Propion- und Milchsäure am Gesamtspektrum am geringsten ist. Milchsäure an sich ist für acetogene Bakterien ein gut umsetzbares Substrat (Pipyn und Verstraete, 1981). Bei hohen Belastungen an Milchsäure wird diese aber im Methanreaktor zunächst in Propionsäure umgesetzt (Zellner et al., 1994), die von allen hier diskutierten Säuren das ungeeignetste Substrat für Methanreaktoren (Pipyn und Verstraete, 1981, Rüffer und Boeck, 1986) ist. Der Abbau von Propionsäure durch acetogene Bakterien ist ein stark endergoner Prozeß und läuft nur bei geringen Wasserstoffpartialdrücken ab. Ein Anstieg des CSB-Werts im Ablauf großtechnischer Reaktoren aufgrund von Störfällen oder Millieuänderungen kann meistens auf stark erhöhte Propionsäurekonzentrationen zurückgeführt werden. Ein für den Methanreaktor unproble-

matisches Substrat sollte daher möglichst wenig Milchsäure und wenig Propionsäure enthalten. Dies wird nach dieser Untersuchung erst bei Temperaturen über 30 °C erreicht.

Jeweils nach Einstellung eines konstanten Säurespektrums im Versäuerungsreaktor wurde die Umsetzungsgeschwindigkeit der Saccharose (Abb. 3-3) und die Bildungsgeschwindigkeit unterschiedlicher Säuren im Batch-Versuch ermittelt. Die höchste Abbaugeschwindigkeit für Saccharose im Temperaturbereich mesophiler Bakterien wurde bei 37 °C ermittelt. Dies deckt sich mit den Untersuchungen zur anaeroben Versäuerung von Glukose durch Zoetemeyer (1982).

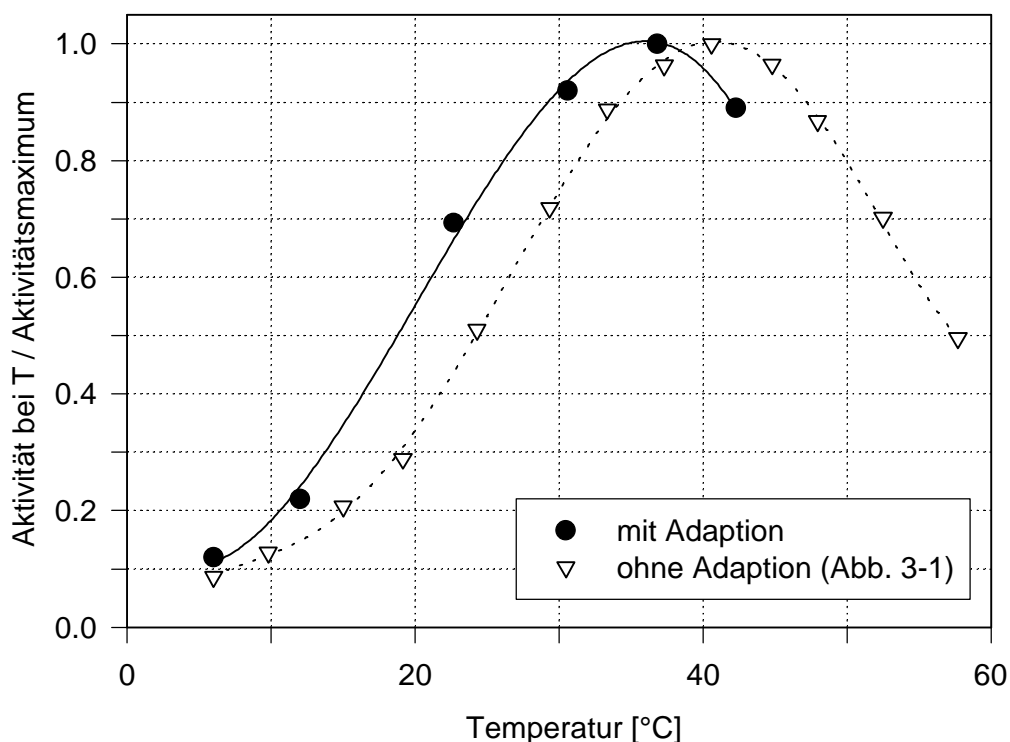


Abb. 3-3: Temperaturabhängigkeit der Saccharoseabbaugeschwindigkeit bei vorheriger Adaption der Bakterienkultur an die Temperatur

Der Kurvenverlauf für die adaptierten Kulturen ähnelt stark den Ergebnissen zum Kurzzeiteinfluß der Temperatur (ohne Adaption, s. auch Abb. 3-1), ist aber im Vergleich mit dieser Kurve nach links, d. h. in den niedrigeren Temperaturbereich verschoben. Bis 37 °C bewirkt die Adaption der Kultur an die Temperatur höhere Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeiten im Vergleich zur nicht an die herrschende Temperatur adaptierten Kultur (vgl. Kap. 3.3.1). Insgesamt ließ sich ein deutlicher Einfluß der Temperatur auf die Saccharoseabbaugeschwindigkeit nachweisen. Gerade bei niedrigen Temperaturen bis 15 °C, so wie sie bei einer Teichwirtschaft im Herbst üblich sind, beträgt die Umsetzungsgeschwindigkeit für Saccharose maximal 30 % der Geschwindigkeit am Temperaturoptimum. Bei

Temperaturen unter 10 °C, die in der Zuckerkampagne im Winter durchaus auch über längere Zeiträume erreicht werden können, liegt die Umsetzungsgeschwindigkeit sogar nur bei 10 % der maximalen Geschwindigkeit.

Neben dem Saccharoseabbau wurde im Batch-Versuch auch die Bildung unterschiedlicher Säuren verfolgt. Bei 6 °C und 10 °C wurde hauptsächlich die Bildung von Milchsäure beobachtet. Alle anderen Säuren wurden deutlich langsamer gebildet. Der Saccharoseabbau bei 20 °C ergab für Essigsäure die höchste Bildungsgeschwindigkeit. Propion- und Buttersäure wurden in etwa gleich schnell, aber deutlich langsamer als Essigsäure, gebildet. Milchsäure entstand während des Batch-Versuchs bei 20 °C nur in sehr geringen Konzentrationen. Bei 30 °C, 37 °C und 43 °C wurde ebenfalls für Essigsäure die höchste Bildungsgeschwindigkeit festgestellt, gefolgt von der Buttersäure. Milch- und Propionsäure entstanden auch bei diesen Temperaturen nur sehr langsam.

Die in den Batch-Versuchen ermittelten Bildungsgeschwindigkeiten für die unterschiedlichen Säuren geben das im kontinuierlichen Versuch ermittelte Produktspektrum wieder. Hatte eine Säure einen großen Anteil am Gesamtsäurespektrum in der Versäuerung, so wurde für diese Säure im entsprechenden Batch-Versuch eine hohe Bildungsgeschwindigkeit ermittelt.

### **3.1.3 Einfluß der Temperaturänderung in der Versäuerung auf den nachgeschalteten Methanreaktor**

Das sich aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen in der Versäuerung ändernde Substratspektrum zeigte nur geringen Einfluß auf den nachgeschalteten Methanreaktor. Der CSB im Ablauf lag während des gesamten Versuchs zwischen 600 und 1000 mg/l und somit im für Methanreaktoren üblichen Bereich. Die Zusammensetzung des Ablaufs variierte ebenfalls wenig. Während der gesamten Versuchsdauer konnten geringe Mengen an Essig-, Propion- und Buttersäure im Ablauf des Methanreaktors nachgewiesen werden. Das Auftreten einer bestimmten Säure in höherer Konzentration als Folge des sich ändernden Substratspektrums wurde nicht beobachtet.

Um den Einfluß des Substratspektrums auf den Methanreaktor genauer zu charakterisieren, wurden, parallel zu den Batch-Versuchen zur Saccharoseumsetzung in der Versäuerung, diskontinuierliche Untersuchungen zum Abbau unterschiedlicher organischer Säuren im Methanreaktor durchgeführt. Abb. 3-4 zeigt die im 1l-Kinetik-Reaktor ermittelten Abbaugeschwindigkeiten von Milch-, Essig-, Propion- und Buttersäure in Abhängigkeit von der in der Versäuerungsstufe eingestellten Temperatur. Obwohl sich das Versäuerungsspektrum mit der

Temperatur und somit auch das Substratspektrum für den Methanreaktor deutlich änderte (s. Abb. 3-2), blieben die Abbaugeschwindigkeiten für Essig-, Propion- und Buttersäure relativ konstant.

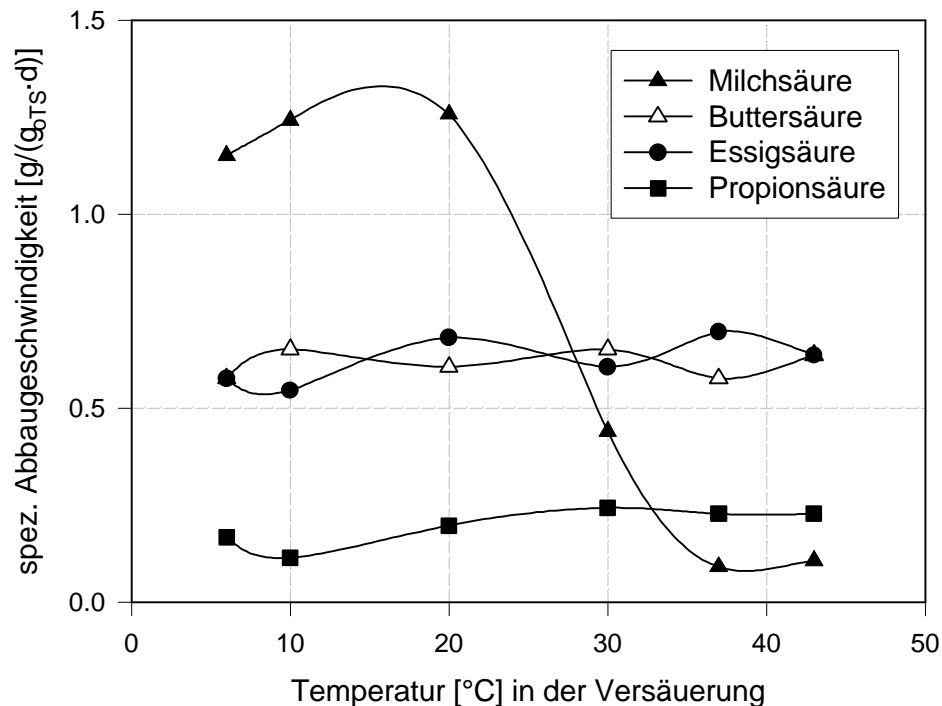


Abb. 3-4: Abhängigkeit der spezifischen, auf oTS bezogenen Abbaugeschwindigkeit verschiedener Säuren im Methanreaktor von der in der Versäuerung eingestellten Temperatur

Nur für Milchsäure konnte eine deutliche Abnahme der Abbaugeschwindigkeit mit abnehmender Milchsäurekonzentration im Zulauf, d. h. bei steigender Temperatur in der Versäuerung, festgestellt werden. Hierbei zeigte sich, daß der Methanreaktor träge auf das sich ändernde Substratspektrum reagierte. Bei 20 °C in der Versäuerung wurde für den Milchsäureabbau im Methanreaktor in etwa der gleiche Wert wie bei einer Temperatur von 10 °C ermittelt. Die Milchsäure verschwand aber bereits bei einer Temperaturänderung von 10 °C auf 20 °C fast vollständig aus dem Säurespektrum des Versäuerungsreaktors (Abb. 3-2). Im Methanreaktor konnte eine deutliche Abnahme der Milchsäureabbaugeschwindigkeit erst bei 30 °C im Versäuerungsreaktor und somit erst nach weiteren 30 Tagen Versuchsdauer festgestellt werden. Aus den Werten läßt sich somit eine Absterberate der Milchsäure abbauenden Bakterien von 70 % innerhalb von 30 Tagen abschätzen.

Die im Vergleich zu den anderen Säuren hohe Abbaugeschwindigkeit für Milchsäure zu Beginn des Versuchs deutet daraufhin, daß es sich in dieser Versuchsphase bei den Milchsäure abbauenden Organismen um *Clostridium propionicum* handelt. *Clostridium propionicum* wächst in Methanreaktoren sehr schnell, wenn die Milchsäurekonzentration im Zulauf hoch ist. Es baut Milchsäure zu Propion- und Essigsäure ab<sup>4</sup> (Zellner et al. 1994). Bei hohen Milchsäureabbau-geschwindigkeiten im Methanreaktor, d. h. bei Temperaturen bis 20 °C im Versäuerungsreaktor, konnte die intermediäre Bildung von Essig- und Propion-säure beim Abbau der Milchsäure im Methanreaktor nachgewiesen werden (Abb. 3-5).

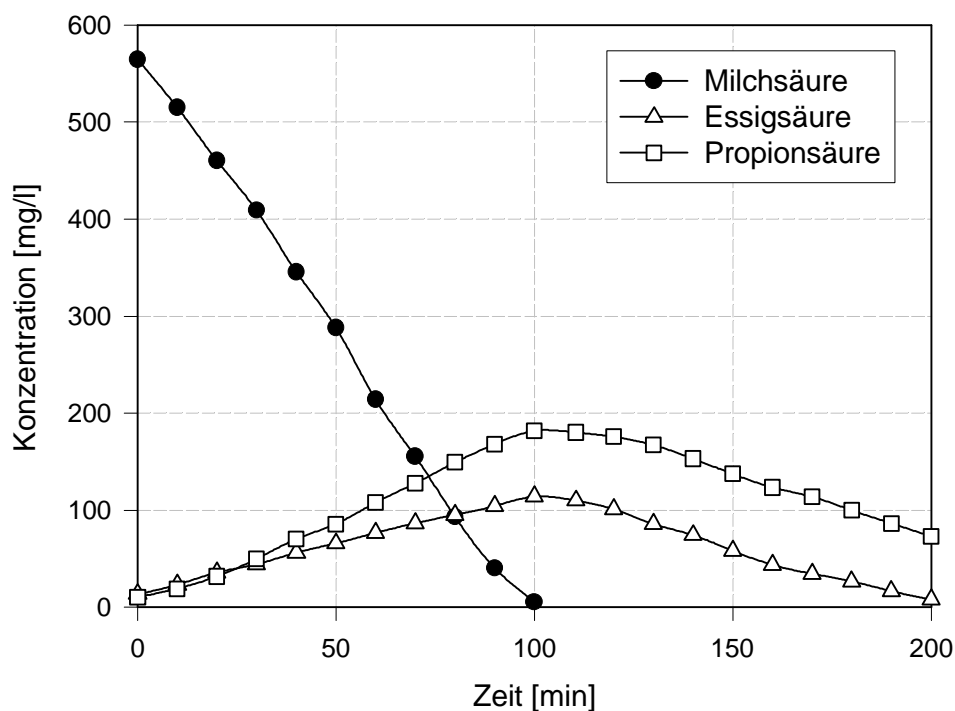


Abb. 3-5: intermediäre Bildung von Essig- und Propionsäure im Methanreaktor beim Abbau von Milchsäure

Bei einer Temperatur von 30 °C in der Versäuerungstufe und sehr geringen Milchsäurekonzentrationen im Versäuerungsspektrum konnte keine intermediäre Bildung von Propionsäure mehr festgestellt werden. Die im Batch-Versuch bestimmte Umsatzrate von Milchsäure lag zu diesem Zeitpunkt deutlich über der von Propionsäure (Abb. 3-4). Wäre auch zu diesem Zeitpunkt die Milchsäureumsetzung im Methanreaktor größtenteils über den durch *Clostridium propionicum* katalysierten Abbauweg verlaufen, so hätte im Batch-Versuch eine intermediäre Propionsäurebildung beobachtet werden müssen. Dies und die niedrigeren Umsetzungsgeschwindigkeiten von Milchsäure im Methanreaktor bei niedrigen

<sup>4</sup>  $3 \text{ Laktat} \rightarrow 2 \text{ Propionat} + \text{Acetat} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Zulaufkonzentrationen an Milchsäure (Temperaturen über 20 °C in der Versäuerung) weisen auf ein Verschwinden von *Clostridium propionicum* im Methanreaktor hin. Bei niedrigen Milchsäurekonzentrationen im Zulauf zum Methanreaktor setzen sich aus energetischen Gründen andere Milchsäure abbauende Mikroorganismen, wie *Clostridium formicaceticum*<sup>5</sup> (Yang und Tang, 1991) und *Desulfovibrio vulgaris*<sup>6</sup> (Zellner et. al, 1994) durch, die Milchsäure zu Essigsäure, aber nicht zu Propionsäure umsetzen.

Die höchste Belastung des Methanreaktors mit Propionsäure trat bei niedrigen Temperaturen (bis 20 °C) in der Versäuerung auf. Bei diesen Temperaturen hatte die Propionsäure nicht nur einen hohen Anteil am Säurespektrum im Zulauf des Methanreaktors (Abb. 3-2), sondern entstand ebenfalls direkt im Methanreaktor durch den Abbau von Milchsäure (s. o.). Bei höheren Temperaturen in der Versäuerungsstufe nahm die Belastung mit Propionsäure, nicht aber deren Abbau-geschwindigkeit im Methanreaktor ab (Abb. 3-4). Die im Batch-Versuch ermittelte Abbaukapazität blieb auch über längere Zeit (bis zum Versuchsende) erhalten, obwohl kaum noch Propionsäure im Methanreaktor abgebaut wurde.

Für Buttersäure wurde ebenfalls über den gesamten Versuchszeitraum eine recht konstante Abbauaktivität im Methanreaktor bestimmt, obwohl die dem Reaktor zugeführte Buttersäurekonzentration zunächst (bis Versuchstag 120, Abb. 3-2) stetig zunahm und dann plötzlich abfiel. Die Abbaukapazität lag dabei gerade zu Versuchsbeginn deutlich über der dem Reaktor tatsächlich zugeführten Buttersäurefracht.

Im Gegensatz zu den acetogenen Organismen wirkt sich eine Änderung des Versäuerungsspektrums nicht direkt auf die methanogenen Bakterien aus. Die dem Reaktor zugeführten Säuren werden zunächst in Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt, bevor sie durch methanogene Bakterien verwertet werden können. Da die Abbaukapazität für Propion- und Buttersäure, also der acetogenen Bakterien, während der gesamten Versuchszeit konstant blieb, trat in diesem Versuch auch keine signifikante Änderung im Substratspektrum der methanogenen Bakterien auf. Dies erklärt die über die gesamte Versuchsdauer relativ konstante Abbaugeschwindigkeit für Essigsäure (Abb. 3-4), die als Maß für die Aktivität der methanogenen Mikroorganismen angesehen werden kann.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die Zusammensetzung des Säurespektrums in der Versäuerung stark von der Temperatur abhängt. Der nachgeschaltete Methanreaktor reagierte aber nur wenig und langsam auf das sich

---

<sup>5</sup> 2 Laktat → 3 Acetat

<sup>6</sup> Laktat+ H<sub>2</sub>O → Acetat + CO<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>

ändernde Substratspektrum. Aus dem sich ändernden Substratspektrum resultierte aber kein Einbruch in der Leistung des Methanreaktors. Dies steht im Gegensatz zu den Erfahrungen bei Betrieb industrieller Methanreaktoren, wo immer wieder Probleme und sinkende Abbauleistungen im Methanreaktor auftreten, wenn sich das Substratspektrum aufgrund eines Temperatureinbruchs plötzlich ändert.

Erklären läßt sich dieser Widerspruch damit, daß die Änderungen im Versäuerungsspektrum bei einem plötzlichen Temperatureinbruch deutlich stärker ausgeprägt sein können als bei dem an der Pilotanlage durchgeführten Versuch, wo die Temperatur und somit das Versäuerungsspektrum sukzessiv verändert wurde. Zudem ist die Änderung des Säurespektrums aufgrund eines Temperatureinbruchs in der betrieblichen Praxis oft mit einer unvollständigen Versäuerung in den Teichen verbunden (Jördening, 1996b; Mösche, 1998; ATV, 1994; Frenzel, 1993; Lescure et al, 1986). Dies führt zu einem Restzuckergehalt in den Teichen und damit zu einer Nachversäuerung im Methanreaktor, die zur Ausbildung von acidogenen Bakterien im Methanreaktor führt. Aufgrund der deutlich höheren Wachstumsgeschwindigkeit der versäuernden Bakterien kommt es zu einer Störung der acetogenen und methanogenen Biozönose im Methanreaktor. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Versäuerung wurde der Zucker dagegen immer vollständig im Versäuerungsreaktor umgesetzt, so daß es zu keiner Nachversäuerung im Methanreaktor kommen konnte.

Insgesamt war die Abbaukapazität für Propionsäure (Abb. 3-4) während der gesamten Versuchszeit deutlich geringer als die für Essig- und Buttersäure. Überträgt man dieses Ergebnis auf industrielle Reaktoren, so erklärt dies warum bei Störungen meist erhöhte Propionsäurekonzentrationen aber selten erhöhte Essig- und Buttersäurekonzentrationen im Ablauf nachzuweisen sind.

## 3.2 Einfluß des pH-Werts

### 3.2.1 Kurzzeiteinflüsse

Analog zur Untersuchung des „Kurzzeiteinflusses“ der Temperatur, wurde der Einfluß kurzzeitiger pH-Wertänderungen auf die Geschwindigkeit des Saccharoseabbaus einer an 37 °C und pH 5,5 adaptierten Kultur untersucht. Dazu wurden im 1l-Reaktor Batchkinetiken bei pH-Werten zwischen 3,0 und 8,0 und einer Temperatur von 37°C durchgeführt.

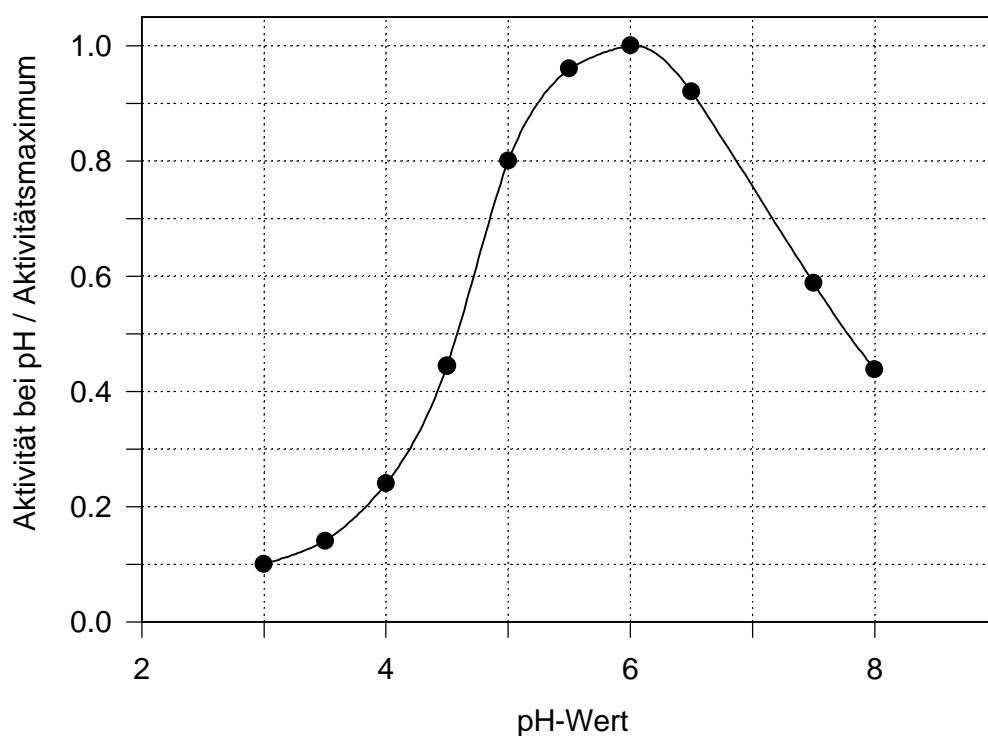


Abb. 3-6: pH-Abhängigkeit der Saccharoseabbaugeschwindigkeit einer bei pH 5,5 adaptierten Kultur

Es zeigte sich ein stark ausgeprägtes pH-Optimum zwischen pH 5,5 und 6,5. Außerhalb des pH-Optimums fiel die Geschwindigkeit der Saccharoseversäuerung mit sinkendem bzw. steigendem pH-Wert schnell ab. Bei pH-Werten von 4,5 bzw. 8,0 betrug die Saccharoseabbaugeschwindigkeit nicht einmal mehr 50 % der bei pH 6,0 gemessenen maximalen Geschwindigkeit. Wie bereits bei den Untersuchungen zum Kurzzeiteinfluß der Temperatur konnte nur im Bereich des Optimums eine deutliche Bildung von Essig-, Propion- und Buttersäure nachgewiesen werden, während bei geringeren Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeiten außerhalb des pH-Optimums nur die Bildung von Essigsäure beobachtet wurde.



### 3.2.2 Kontinuierliche Untersuchungen

Zusätzlich zu den Kurzzeitversuchen wurde in einem Langzeitversuch der Einfluß des pH-Werts auf die Versäuerung von Saccharose an der Pilotanlage untersucht. Dazu wurde bei verschiedenen pH-Werten jeweils bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes die Produktzusammensetzung (über HPIC) in der Versäuerungsstufe verfolgt. Nach Einstellung eines konstanten Säurespektrums wurde sowohl aus dem Versäuerungsreaktor als auch aus dem Methanreaktor Proben entnommen und im 1l-Batchreaktor die Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeit und die Säurenbildung (Versäuerungsreaktor) bzw. der Abbau organischer Säuren (Methanreaktor) untersucht. Zulaufkonzentration, -zusammensetzung und der Volumenstrom zur Versäuerungsstufe wurden während des gesamten Versuchs nicht verändert. Beide Reaktoren wurde auf 37 °C temperiert. Im Methanreaktor stellte sich ein pH-Wert um 7 ein. Die Verweilzeit betrug drei Tage.

Bei niedrigen pH-Werten dominierte Milchsäure im Säurespektrum der Versäuerungsstufe, wobei die Erhöhung des pH-Werts von 3,7 auf 4,3 schon zu einer deutlichen Abnahme der Milchsäurekonzentration um über 60 % führte. Auch die Propionsäurekonzentration nahm bei einer pH-Erhöhung von 3,7 auf 4,3 deutlich ab. Die Buttersäurekonzentration stieg dagegen zunächst stark an, nahm aber bei einer weiteren Erhöhung auf 5,2 wieder ab und blieb dann bis zu einem pH von 6,5 in etwa konstant. Auch die Konzentrationen von Propion- und Milchsäure veränderten sich im pH-Bereich zwischen 5,2 und 6,5 kaum und lagen im Vergleich mit Essig- und Buttersäure bei deutlich geringeren Werten. Die Essigsäurekonzentration nahm mit steigendem pH-Wert zu. Die höchste Essigsäurekonzentration wurde bei einem pH-Wert von 6,5 erreicht. Deutliche Änderungen im Säurespektrum wurden bei Erhöhung des pH-Werts von 6,5 auf 7,0 beobachtet. Die Propionsäurekonzentration stieg um gut das vierfache an, während die Essigsäure- und Buttersäurekonzentration im Versäuerungsreaktor abfielen. Ein deutlicher und plötzlicher Anstieg der Propionsäurekonzentration im Versäuerungsspektrum beim Übergang von sauren in den neutralen pH-Bereich wurde auch bei der Versäuerung von Brennereischlempe (Aivasidis, 1989), Stärke (Mudrack und Kunst, 1982; Kunst und Mudrack, 1983), Fleischextrakt (Dinopoulou et al., 1987) und von Glukose (Zoetemeyer et al., 1982) festgestellt.

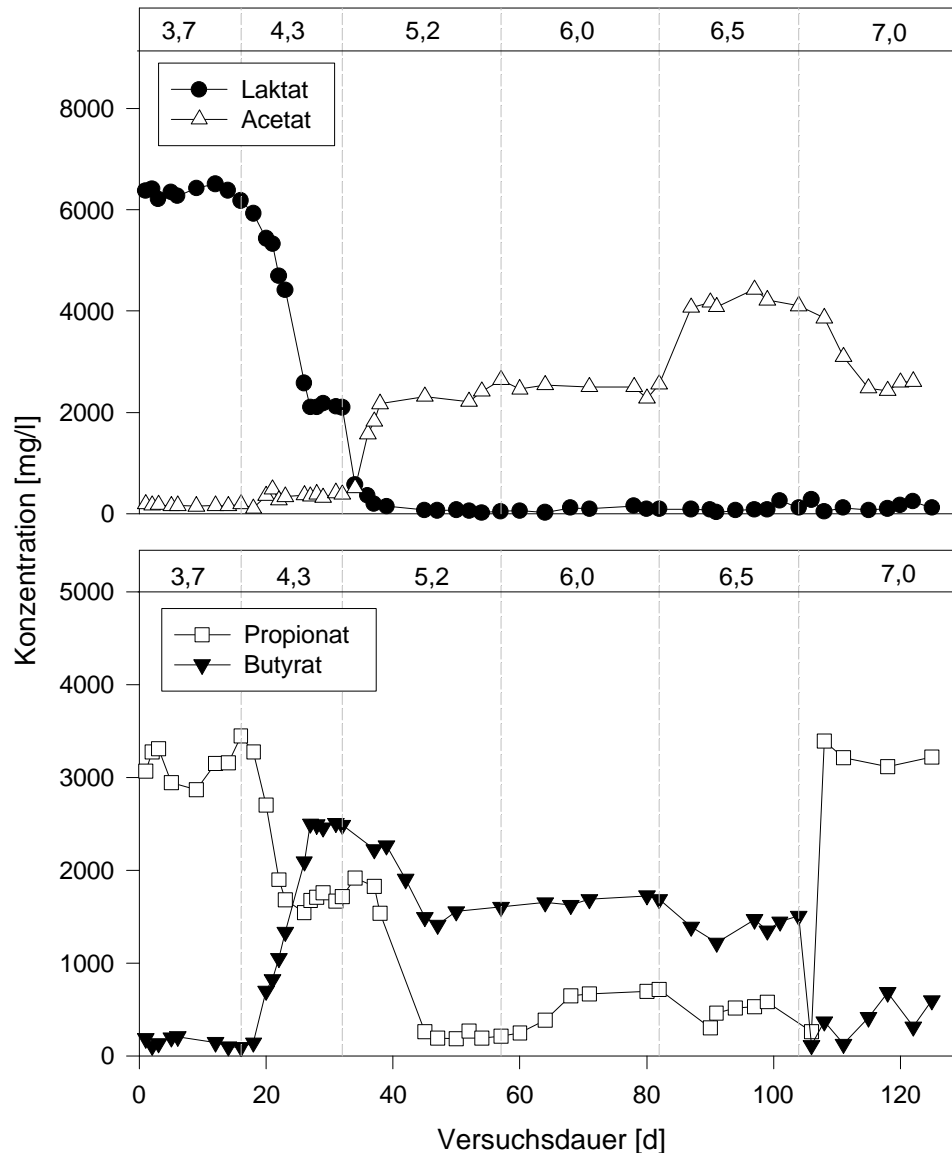


Abb. 3-7: Einfluß des pH-Werts auf das Produktspektrum der Versäuerungsstufe

Im Bereich des für die Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeit im Kurzzeitversuch festgestellten pH-Optimums (zwischen pH 5,5 und 6,5) ergab sich ein recht konstantes Säurespektrum mit hohem Anteil gut methanisierbarer Substanzen, wie Essig- und Buttersäure. Dieser Bereich sollte demnach nicht nur wegen der höchsten Umsatzgeschwindigkeiten, sondern auch aufgrund des Produktspektrums angestrebt werden. Außerhalb dieses pH-Bereichs dominieren Milch- und Propionsäure im Spektrum des Versäuerungsreaktor, die aus den bereits in Kapitel 3.1.2 genannten Gründen als Substrat für Methanreaktoren weniger geeignet sind als Essig- und Buttersäure.

Mit dem pH-Wert änderte sich nicht nur der Anteil der gut methanisierbaren Substanzen, sondern auch die Lipidfettsäuremuster der Mischkultur der Versäuerungsstufe (Roth 1998). Dies weist auf eine Änderung der Organismenzusammensetzung hin. Die bei den untersuchten pH-Werten adaptierten Kulturen wurden in Batch-Versuchen kinetisch charakterisiert, um die jeweilige Saccharoseabbaugeschwindigkeit für die unterschiedlichen Kulturen zu ermitteln.

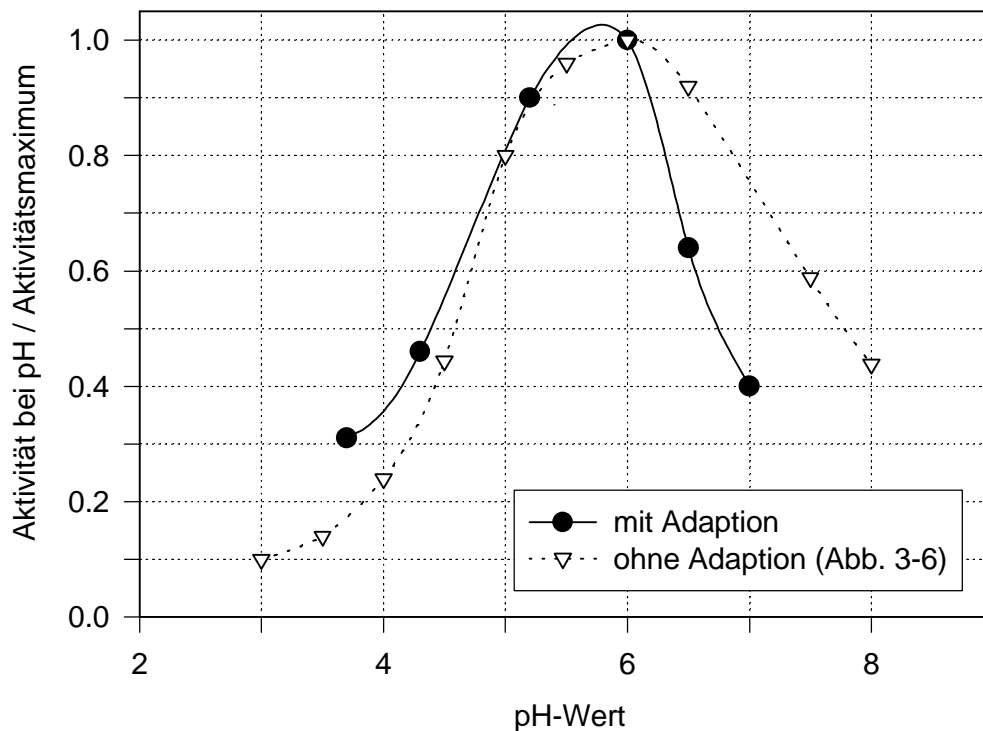


Abb. 3-8: Temperaturabhängigkeit der Saccharoseabbaugeschwindigkeit mit und ohne Adaption der Bakterienkultur an den pH-Wert

Nach Einstellung eines konstanten Säurespektrums im Versäuerungsreaktor der Pilotanlage wurde die Umsetzungsgeschwindigkeit der Saccharose und die Bildungsgeschwindigkeit unterschiedlicher Säuren im Batch-Versuch ermittelt (Abb. 3.8). Bei einem pH-Wert von 6,0 wurde die höchste Abbaugeschwindigkeit für Saccharose gemessen.

Vergleicht man die Kurve für den Temperatureinfluß bei Adaption der Kultur mit der Kurve zur Auswirkung einer kurzzeitigen pH-Wertveränderung (ohne Adaption, siehe. auch Abb. 3-6), so zeigen sich deutliche Unterschiede. Bei niedrigen pH-Werten wurden durch die Adaption höhere Umsetzungsgeschwindigkeiten für Saccharose erreicht. Bei pH-Werten, die höher als das Optimum sind, nahm dagegen die Aktivität durch die Adaption ab. So wurde bei einem pH-Wert von 7,0 nach Adaption der Mikroorganismen nur 40 % der Aktivität des pH-Optimums

erreicht, während bei einer kurzzeitigen Erhöhung des pH-Werts im Batchversuch ca. 75 % der maximalen Aktivität bestimmt wurden. Im Langzeitversuch konnten sich bei pH-Werten über 6,0 acetogene und methanogene Bakterien entwickeln, was durch die im Vergleich zu niedrigen pH-Werten geringeren CSB-Konzentrationen im Ablauf des Versäuerungsreaktors angezeigt wurde. Zudem weist die deutliche Zunahme der Essigsäurekonzentration im Versäuerungsreaktor (Abb. 3-7) bei Erhöhung des pH-Werts von 6,0 auf 6,5 auf die Entwicklung von acetogenen Mikroorganismen hin. Die folgende Abnahme der Essigsäurekonzentration bei weiterer Erhöhung des pH-Werts lässt sich mit der Entwicklung von methanogenen Bakterien erklären. Bei konstanter Biomassekonzentration im Versäuerungsreaktor bedeutet die Zunahme von acetogenen und methanogenen Bakterien aber gleichzeitig eine Abnahme der acidogenen Bakterien. Der deutliche und schnelle Rückgang der Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeit im Langzeitversuch bei pH-Werten über dem Optimum liegt somit an der geringeren Konzentration acidogener Bakterien im Reaktor. Bei den Kurzzeitversuchen konnten sich aufgrund der kurzen Laufzeit der Versuche keine acetogenen bzw. methanogenen Bakterien bilden, was die im Vergleich zum Langzeitversuch höheren Umsetzungsgeschwindigkeiten für Saccharose erklärt.

Neben dem Saccharoseabbau wurde im Batch-Versuch auch die Bildung der Säuren verfolgt. Bei pH 3,7 konnte nur die Bildung von Milch- und Propionsäure beobachtet werden, wobei die Bildung von Milchsäure etwa doppelt so schnell verlief wie die von Propionsäure. In etwa gleiche Bildungsgeschwindigkeiten für Milch-, Propion- und Buttersäure wurden bei pH 4,3 gemessen. Bei diesem pH-Wert wurde während des Batch-Versuchs aber keine Bildung von Essigsäure festgestellt. Bei den pH-Werten 5,2; 6,0 und 6,5 hingegen wurde für Essigsäure die höchste Bildungsgeschwindigkeit aller untersuchten Säuren ermittelt, gefolgt von der Buttersäure. Propionsäure wurde dagegen nur sehr langsam, Milchsäure gar nicht gebildet. Die höchste Bildungsgeschwindigkeit für Essigsäure wurde bei pH 6,5 gemessen. Die bei pH 7,0 bestimmte Geschwindigkeit lag wieder auf dem Niveau der Bildungsgeschwindigkeit von Essigsäure bei pH 5,2 und 6,0. Dieser Rückgang der Bildungsgeschwindigkeit von Essigsäure ist aber nur scheinbar und lässt sich auf einen gleichzeitigen Abbau von Essigsäure durch die in der bei pH 7,0 adaptierten Kultur vorhandenen methanogenen Organismen zurückführen. Dies konnte anhand einer deutlich erhöhten Gasbildung während des Batch-Versuchs bestätigt werden. Bei einem pH von 7,0 wurde zudem eine hohe Bildungsgeschwindigkeit für Propionsäure festgestellt. Die in den Batch-Versuchen ermittelten Bildungsgeschwindigkeiten für die unterschiedlichen Säuren geben somit, wie bereits bei der Untersuchung des Temperatureinflusses, das im kontinuierlichen Versuch ermittelte Produktspektrum exakt wieder.

### 3.2.3 Einfluß der pH-Änderung in der Versäuerung auf den nachgeschalteten Methanreaktor

Wie auch die Änderung der Temperatur zeigte die Variation des pH-Werts in der Versäuerung nur geringen Einfluß auf den nachgeschalteten Methanreaktor. Während der gesamten Versuchsdauer konnten geringe Mengen an Essig-, Propion- und Buttersäure im Ablauf des Methanreaktor nachgewiesen werden. Der Gesamt-CSB im Ablauf betrug während des gesamten Versuchs zwischen 600 und 1000 mg/l und lag somit im für Methanreaktoren üblichen Bereich.

Jeweils nach Einstellung eines konstanten Säurespektrums im Versäuerungsreaktor wurden diskontinuierliche Untersuchungen zum Abbau unterschiedlicher organischer Säuren im Methanreaktor durchgeführt, um den Einfluß des Säurespektrums auf den nachgeschalteten Methanreaktor genauer zu charakterisieren. Abb. 3-9 zeigt die im 1l-Batch-Reaktor ermittelten Abbaugeschwindigkeiten von Milch-, Essig-, Propion- und Buttersäure in Abhängigkeit von dem in der Versäuerungsstufe eingestellten pH-Wert. Wie auch bei den Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur blieben die Abbaugeschwindigkeiten für Essig-, Propion- und Buttersäure über den gesamten Versuchszeitraum relativ konstant, obwohl sich das Versäuerungsspektrum mit dem pH-Wert und damit auch das Substratspektrum für den Methanreaktor deutlich änderte (Abb. 3-7).

Bei niedrigen pH-Werten im Versäuerungsreaktor und somit hohen Milchsäurekonzentrationen im Zulauf zum Methanreaktor wurden die höchsten Abbaugeschwindigkeiten für Milchsäure gemessen. Die Abbaugeschwindigkeit für Milchsäure war um so geringer je höher der pH-Wert in der Versäuerung eingestellt wurde. Wie schon bei Variation der Temperatur im Versäuerungsreaktor (s. Kap. 3.1.3) zeigte sich auch bei den Untersuchungen zum Einfluß des pH-Werts, daß der Methanreaktor träge auf die nicht mehr vorhandene Milchsäure im Zulauf reagierte. Obwohl bereits bei einem pH-Wert von 5,2 kaum Milchsäure im Versäuerungsspektrum nachgewiesen wurde und somit auch kaum Milchsäure dem Methanreaktor zugeführt wurde, konnte immer noch eine hohe Abbaukapazität für Milchsäure im Methanreaktor nachgewiesen werden (Abb. 3-9). Eine deutlich geringere Aktivität wurde erst 30 Tage später bei pH 6,0 bestimmt. Aus diesen Daten läßt sich eine Absterberate für die Milchsäure abbauenden Bakterien von ca. 70 % innerhalb von 30 Tagen abschätzen. Dies entspricht dem Ergebnis aus den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit (s. Kap 3.1.3).

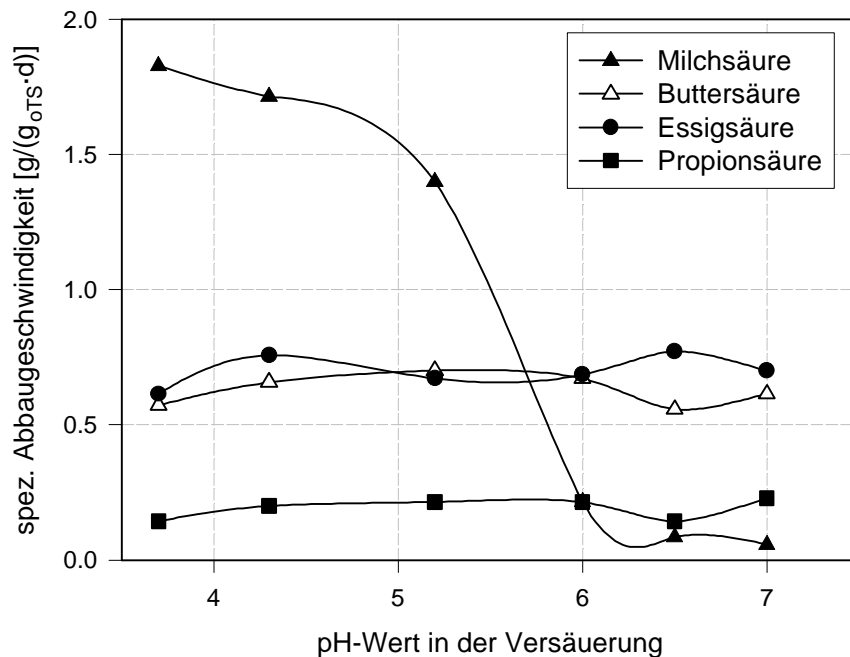


Abb. 3-9: Abhängigkeit der spezifischen, auf oTS bezogenen Abbaugeschwindigkeit verschiedener Säuren im Methanreaktor von dem in der Versäuerung eingestellten pH-Wert

Nur für Anaerobschlämme die eine hohe Abbaukapazität für Milchsäure hatten, konnte eine intermediäre Bildung von Propionsäure nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Untersuchung des Einflusses der Temperatur im Versäuerungsreaktor auf den nachgeschalteten Methanreaktor. Wie schon in Kapitel 3.1.3 erläutert, lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß sich bei hohen Milchsäurekonzentrationen im Zulauf zum Methanreaktor, also bei niedrigen pH-Werten und niedrigen Temperaturen im Versäuerungsreaktor, *Clostridium propionicum* als Milchsäure abbauender Organismus durchsetzt, während sich bei niedrigen Milchsäurekonzentrationen im Zulauf andere Milchsäure abbauende Organismen wie *Clostridium formicaeticum* oder *Desulfovibrio vulgaris* durchsetzen.

Die höchsten Konzentrationen an Propionsäure im Zulauf zum Methanreaktor traten beim niedrigsten (3,7) und beim höchsten pH-Wert (7,0) in der Versäuerung auf. Die Belastung des Methanreaktors mit Propionsäure war bei pH 3,7 in der Versäuerung aber deutlich höher, da bei diesem pH-Wert auch Milchsäure in hoher Konzentration im Versäuerungsreaktor gebildet wurde. Im Methanreaktor wurden dann durch den Abbau von Milchsäure durch *Clostridium propionicum* wiederum Propionsäure gebildet (s. o.). Bei pH-Werten zwischen 5,2 und 6,5 in der Versäuerungsstufe nahm die Belastung mit Propionsäure, nicht aber deren Abbaugeschwindigkeit im Methanreaktor ab (Abb. 3-9). Die erreichte Abbaukapazität blieb über längere Zeit (bis zum Versuchsende) erhalten, so daß auch

der plötzliche Anstieg der Propionsäurekonzentration im Versäuerungsreaktor zum Ende des Versuchs nicht zu erhöhten Propionsäurekonzentrationen im Ablauf des Methanreaktors führte.

Bei der sehr geringen Buttersäurekonzentration im Versäuerungsreaktor bei pH 3,7 wurde für den Methanschlämm auch die niedrigste Abbaukapazität für Buttersäure bestimmt. Mit steigender Buttersäurekonzentration im Zulauf stieg die Abbaugeschwindigkeit für Buttersäure im Methanreaktor und blieb dann konstant. Auch der drastische Abfall der Buttersäurekonzentration im Versäuerungsreaktor bei Anhebung des pH-Werts von 6,5 auf 7,0 führte nicht zu einem langsameren Buttersäureabbau im Methanreaktor. Gerade zu Versuchsende lag somit die Abbaukapazität deutlich über der dem Reaktor tatsächlich zugeführten Buttersäurefracht.

Auch für Essigsäure wurde über die gesamte Versuchsdauer eine konstante Abbaugeschwindigkeit ermittelt. Die Abbaugeschwindigkeit für Essigsäure ist ein Maß für die Aktivität der methanogenen Mikroorganismen. Bei den pH-Werten 6,5 und 7,0 in der Versäuerung wurde bereits ein Teil der organischen Belastung des Abwassers abgebaut, was zu geringeren CSB-Konzentrationen im Zulauf zum Methanreaktor führte. Die geringere Fracht, die dem Reaktor zugeführt wird, ist gleichbedeutend mit einer geringeren Belastung der methanogenen Bakterien im Methanreaktor. Hier zeigt sich wieder der bereits für die Propion- und Buttersäure abbauenden Organismen festgestellte Effekt. Obwohl die Belastung abnimmt, blieb die Abbaukapazität für Essigsäure erhalten.

Die Zusammensetzung des Säurespektrums in der Versäuerung hängt stark vom pH-Wert ab. Wie bereits bei den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit reagierte der Methanreaktor nur wenig und langsam auf die Änderung des Substratspektrums.

### 3.3 Untersuchung zur Versäuerung an der Abwasserreinigungsanlage einer Zuckerfabrik

Diese Untersuchungen wurden an der Abwasserreinigungsanlage der Zuckerfabrik ZF 2 durchgeführt. Die Anlage besteht aus dem Schwemmwasserkreislauf mit Absetzbecken, drei hintereinander geschaltete Versäuerungsteichen, einem Versäuerungsreaktor und einem Methanreaktor mit Absetzbecken (vgl. Abb. 1-1). Der anaeroben Abwasserreinigung ist eine aerobe Belebungsstufe nachgeschaltet.

Bereits das Schwemmwasser enthielt neben den noch nicht versäuerten Zuckern Milchsäure in Konzentrationen von mehreren Gramm pro Liter. Eine so hohe Milchsäurekonzentration im Schwemmwasser ist erstaunlich, da eine Versäuerung der Zucker im Schwemmwasser durch Alkalisierung mit Kalkmilch auf pH-Werte zwischen 10 und 12 verhindert werden sollte. Andere Säuren wie Essig-, Propion- und Buttersäure konnten nur in deutlich geringeren Konzentrationen (< 300 mg/l) im Schwemmwasser nachgewiesen werden. Um auszuschließen, daß es sich bei den hohen Milchsäurekonzentrationen im Schwemmwasser um ein für die Zuckerfabrik ZF 2 spezifisches Phänomen handelt, wurden die Schwemmwässer anderer Fabriken untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

In allen Fabriken wurden hohe Milchsäurekonzentrationen im Schwemmwasser nachgewiesen, d. h. ein großer Anteil der organischen Belastung des Abwassers liegt bereits im Schwemmwasserkreislauf als Milchsäure vor. Auch Kraus (1998) wies im Schwemmwasser einiger Zuckerfabriken hohe Konzentrationen an Milchsäure nach.

Bei der im Schwemmwasser nachgewiesenen Milchsäure handelt es sich fast ausschließlich um die L-Form, was auf eine mikrobiologische Bildung hindeutet und eine rein chemische Bildung von Milchsäure ausschließt. In Rüben entsteht Milchsäure im allgemeinen erst nach einer Frostschädigung durch das Wirken von *Leuconostoc mesenteroides* (Reinefeld 1972, Steinmetz, 1999). *Leuconostoc mesenteroides* bildet aber ausschließlich D-Milchsäure. Die im Schwemmwasserkreislauf nachgewiesene L-Milchsäure kann somit nicht auf einen Eintrag durch die Rübenwäsche zurückgeführt werden, sondern entsteht erst im Schwemmwasserkreislauf.



Tab. 3-1: Konzentrationen von Saccharose, Glukose und Milchsäure im Schwemmwasser unterschiedlicher Zuckerfabriken

<b>Zuckerfabrik</b>	<b>Saccharose [g/l]</b>	<b>Glukose [g/l]</b>	<b>Milchsäure [g/l]</b>
ZF 1	7,2	0,3	4,0
ZF 1	7,2	0,1	3,4
ZF 1	12,8	0,1	4,0
ZF 2	7,2	0,2	3,9
ZF 2	6,8	0,1	4,6
ZF 3	13,3	0,6	4,0
ZF 4	4,9	0,1	3,8
ZF 4	7,3	0,1	3,5
ZF 4	12,8	0,1	2,9
ZF 5	14,8	0,4	2,1
ZF 5	14,8	0,5	1,9
ZF 5	9,2	0,4	2,1
ZF 6	6,8	0,1	4,8
ZF 7	7,8	0,1	3,2

Das Schwemmwasser der Fabriken 1, 2, 4 und 5 wurde mehrfach an unterschiedlichen Tagen untersucht. Alle Untersuchungen wurden in den ersten 6 Wochen der Kampagne durchgeführt.

Für eine mikrobielle Milchsäurebildung im Schwemmwasser spricht auch die Abhängigkeit der im Schwemmwasser festgestellten Milchsäurekonzentration von der Temperatur. Mit zunehmender Kampagnedauer nahm die CSB-Belastung im Schwemmwasser stetig zu (Abb. 3-10). Die Milchsäurekonzentration im Schwemmwasser stieg aber nur in den ersten 25 Tagen parallel zur CSB-Konzentration. Danach sank die Milchsäurekonzentration trotz steigender CSB-Belastung ab. Dieser Rückgang der Milchsäurekonzentration verlief parallel zu einer Temperaturabnahme im Schwemmwasser. Auch alle weiteren Temperaturänderungen zeigten einen direkten Einfluß auf die Milchsäurekonzentration im Schwemmwasser. Ein Temperaturanstieg bewirkte eine Zunahme der Milchsäurekonzentration, einem Absinken der Temperatur folgte eine geringere Milchsäurekonzentration im Schwemmwasser.

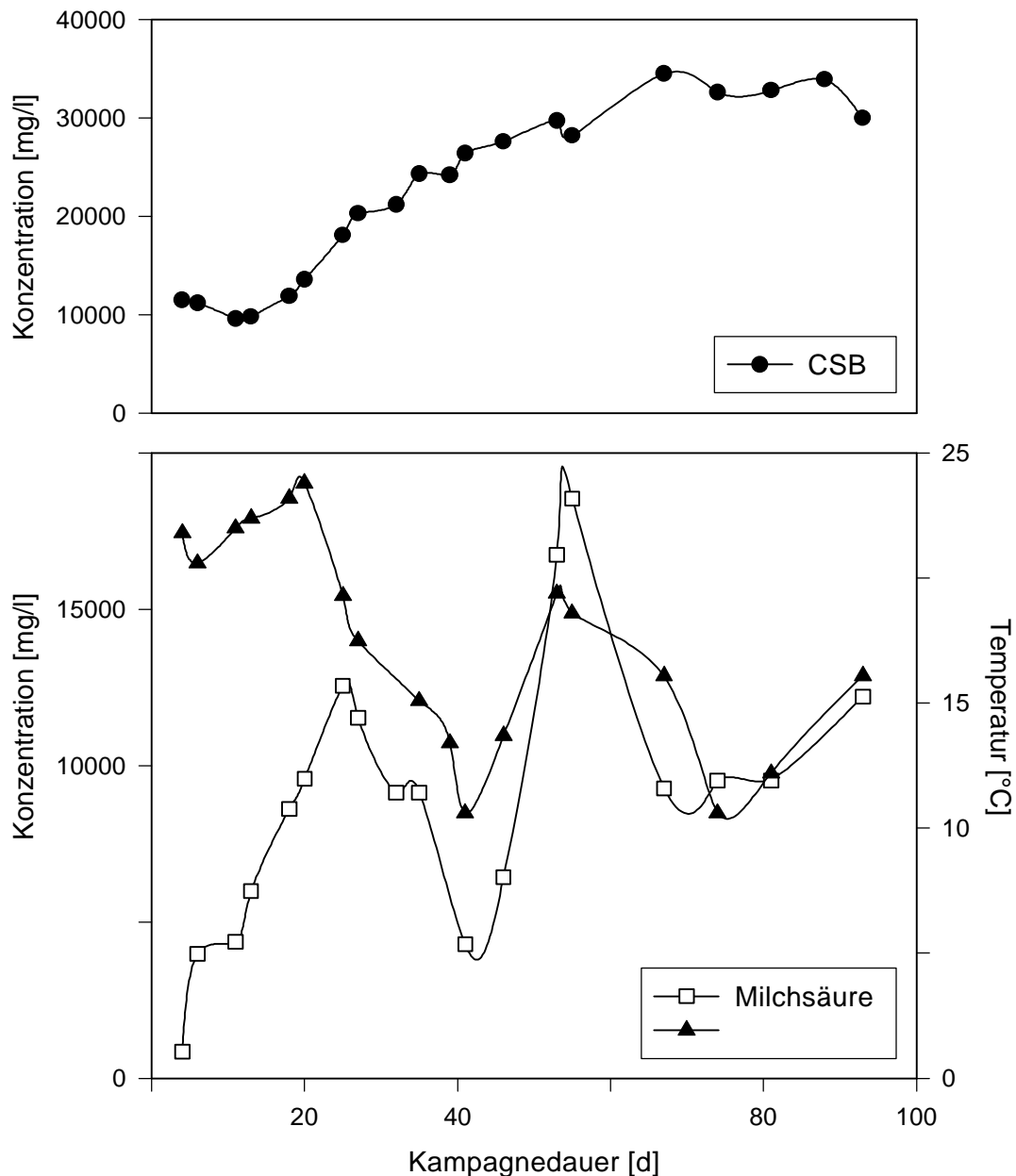


Abb. 3-10: Entwicklung der CSB-Belastung, der Milchsäurekonzentration und der Temperatur im Schwemmwasser der Zuckerfabrik ZF 2

Im Schwemmwasserkreislauf herrschen mit pH-Werten zwischen 10 und 12 für die meisten Mikroorganismen unnatürliche und ungünstige Verhältnisse. Unter diesen Bedingungen können sich nur extremophile Bakterien durchsetzen. Über extremophile Milchsäurebildner im Schwemmwasserkreislauf von Zuckerfabriken ist derzeit in der Literatur nichts bekannt. Da alle Proben an einer festen Stelle im Schwemmwasserkreislauf entnommen wurden und auch der pH-Wert an dieser Stelle bestimmt wurde, besteht die Möglichkeit, daß sich an anderen Stellen im Kreislauf Zonen mit niedrigeren pH-Werten ausgebildet haben. In solchen Zonen könnten sich Milchsäure bildende Bakterien entwickeln und festsetzen. Gegen diese Vermutung spricht, daß sich in Zonen mit für die meisten Mikroorganismen moderaten pH-Werten ebenfalls andere säurebildende Bakterien durchsetzen

sollten. Somit hätten auch höhere Konzentrationen von Essig-, Propion- und Buttersäure in Schwemmwasser bestimmt werden müssen. Dies war nicht der Fall. Ob wirklich extremophile Milchsäurebildner im Schwemmwasser existieren und in wie weit sich diese isolieren lassen ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit, sondern eher eine interessante Fragestellung für Mikrobiologen.

Ein Teil des Schwemmwassers (SW) wird mit der im Bruckner abgeschiedenen Erde in den ersten Stapelteich (T1) geleitet, in dem sich die Erde absetzt. Die allgemeine Versäuerung setzt ein und der pH-Wert fällt auf 5-6. Über die Teiche 2 und 3 (T2, T3) fließt das Wasser in den Versäuerungsreaktor (VR) und dann in den Methanreaktor (MR). Beide Reaktoren sind über Plattenwärmetauscher temperierbar. Während der Kampagne wurde im Abstand von zwei bis drei Tagen jeweils an allen Probenahmestellen die Temperatur, der pH-Wert und das Säurespektrum bestimmt.

Tab. 3-2: Bereich der Temperaturen und pH-Werte an den einzelnen Probenahmestellen während der Kampagne

	T [°C]	pH-Wert
Schwemmwasser (SW)	10,2 - 22,3	9,7 - 11,7
Teich 1 (T1)	8,8 - 17,2	4,8 - 5,9
Teich 2 (T2)	5,2 - 19,6	5,2 - 6,8
Teich 3 (T3)	6,1 - 20,0	6,6 - 6,8
Versäuerungsreaktor (VR)	32,0 - 36,5	6,6 – 6,8
Methanreaktor (MR)	36,1 - 37,0	6,9 – 7,2

Die Teiche sind relativ flach und haben schwarze Erde als Untergrund, so daß sie sich bei Sonneneinstrahlung schnell aufheizen. Dies erklärt die Temperaturen von bis zu 20 °C zu Beginn der Kampagne.

Abb. 3–11 zeigt exemplarisch die Entwicklung der Milch-, Essig-, Propion- und Buttersäurekonzentration, des Gesamt-CSBs und der Temperatur während der Kampagne am Beispiel von Teich 1. Mit zunehmender CSB-Belastung stieg erwartungsgemäß die Konzentration von Essig-, Propion- und Buttersäure an. Der Verlauf der Milchsäurekonzentration in Teich 1 folgt dagegen nicht der Entwicklung der Gesamtbelastung. Aus Abb. 3-11 wird ersichtlich, daß der Gehalt an Milchsäure im Gegensatz zu den anderen Säuren weniger von der Belastung als vielmehr von der Temperatur abhängig ist. Mit sinkender Temperatur steigt die Milchsäurekonzentration an, mit zunehmender Temperatur fällt sie ab.

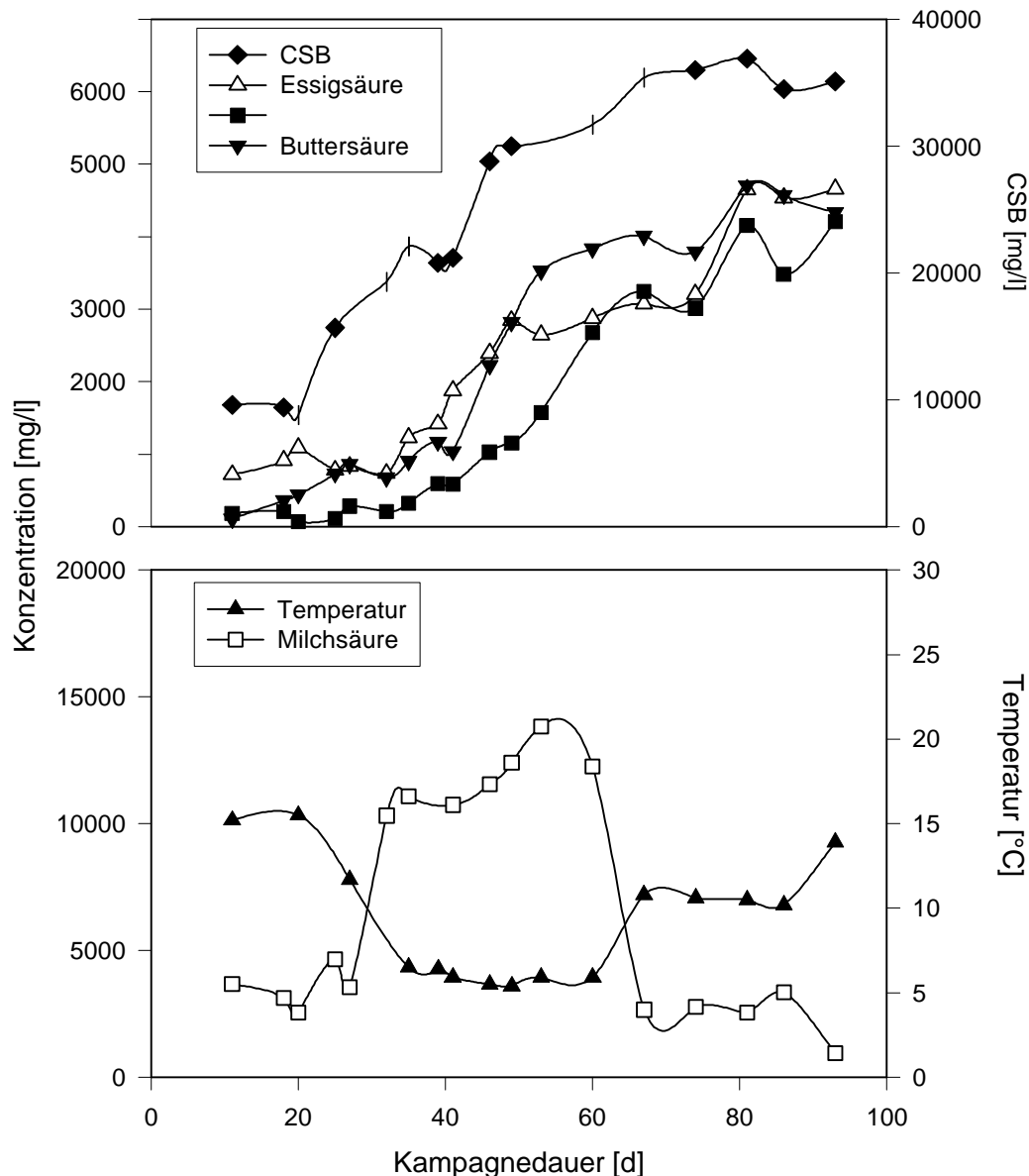


Abb. 3-11: Entwicklung der CSB-Belastung, der Temperatur und der Konzentration verschiedener organischer Säuren in Teich 1 der Zuckerfabrik ZF 2

Die Abhängigkeit der Milchsäurekonzentration zur Temperatur auf Teich 1 verhält sich genau konträr zu derjenigen im Schwemmwasser. Dort stieg mit zunehmender Temperatur die Milchsäurekonzentration an (Abb. 3-10). Während im Schwemmwasserkreislauf bei fallenden Temperaturen die Bildung von Milchsäure beeinträchtigt wird, wird in Teich 1 mit sinkenden Temperaturen deren Abbau gehemmt. Die gegensätzliche Abhängigkeit der Milchsäurekonzentration im Schwemmwasser und in Teich 1 ist somit auf verschiedene Vorgänge zurückzuführen. Uribe Larrea und Pareilleux (1981) wiesen in einer Glukose abbauenden Mischkultur sowohl Milchsäure produzierende als auch Milchsäure umsetzende Bakterien nach. Auch Ueki et al. (1980) berichten von der Isolierung von Milchsäure umsetzenden Bakterien. Auf Grundlage dieser Veröffentlichungen und der

vorliegenden Ergebnisse, läßt sich schließen, daß im Schwemmwasserkreislauf vor allem Milchsäure bildende Bakterien vorhanden sind, während in den Teichen die Milchsäure umsetzende Bakterien dominieren.

Neben der Darstellung der Entwicklung des Säurespektrums an einer Probenahmestelle ist ein Vergleich der Säurespektren an den verschiedenen Probenahmestellen zu bestimmten Zeitpunkten der Kampagne sinnvoll. Da das Abwasser von einer Probenahmestelle zur nächsten Probenahmestelle durch die hintereinander geschalteten Teiche und Reaktoren fließt, zeigt dieser Vergleich nicht nur örtliche Unterschiede, sondern gibt auch die zeitliche Entwicklung der Versäuerung wieder. Abbildung 3-12 und 3-13 zeigen die Säurespektren der Probenahmestellen an denjenigen Tagen an denen eine markante Milchsäurekonzentration im Schwemmwasser gemessen wurden. (Abb. 3-10), also am 6., 11., 25., 41., 53. und 74. Tag der Kampagne.

Zu Kampagnebeginn (6. Tag) lassen sich nur Milch- und Essigsäure in den Teichen und Reaktoren nachweisen. Die Milchsäurekonzentration in den Teichen entspricht in etwa der Konzentration im Schwemmwasserkreislauf und bleibt über alle Teiche relativ konstant. Ein Abbau der Milchsäure erfolgte erst nach einer Erwärmung des Abwassers auf 37 °C im Versäuerungsreaktor. Es konnte dabei keine intermediäre Bildung anderer Säuren wie Propion- oder Essigsäure festgestellt werden.

Bereits fünf Tage später (11. Kampagnetag) wurde ein vollständiger Milchsäureabbau schon auf den ersten beiden Teichen festgestellt. Parallel zur Abnahme der Milchsäurekonzentration stieg die Konzentration an Essig-, Propion- und Buttersäure an. Dabei wurde auf allen drei Teichen für Propionsäure die höchste Konzentration nachgewiesen, gefolgt von der Essig- und der Buttersäure mit der geringsten Konzentration auf allen drei Teichen. Bereits im Versäuerungsreaktor erfolgte ein erster Abbau von Essig-, Propion- und Buttersäure. Im Methanreaktor wurden dann alle Säure fast vollständig abgebaut.

Am 25. Kampagnetag lag die Propionsäurekonzentration nicht mehr über der von Butter- bzw. Essigsäure. Auf allen drei Teichen wurde für Essig-, Propion- und Buttersäure in etwa die gleiche Konzentration bestimmt. Im Unterschied zum 11. Tag konnte ein Propionsäureabbau erst im Methanreaktor und nicht schon im Versäuerungsreaktor nachgewiesen werden.

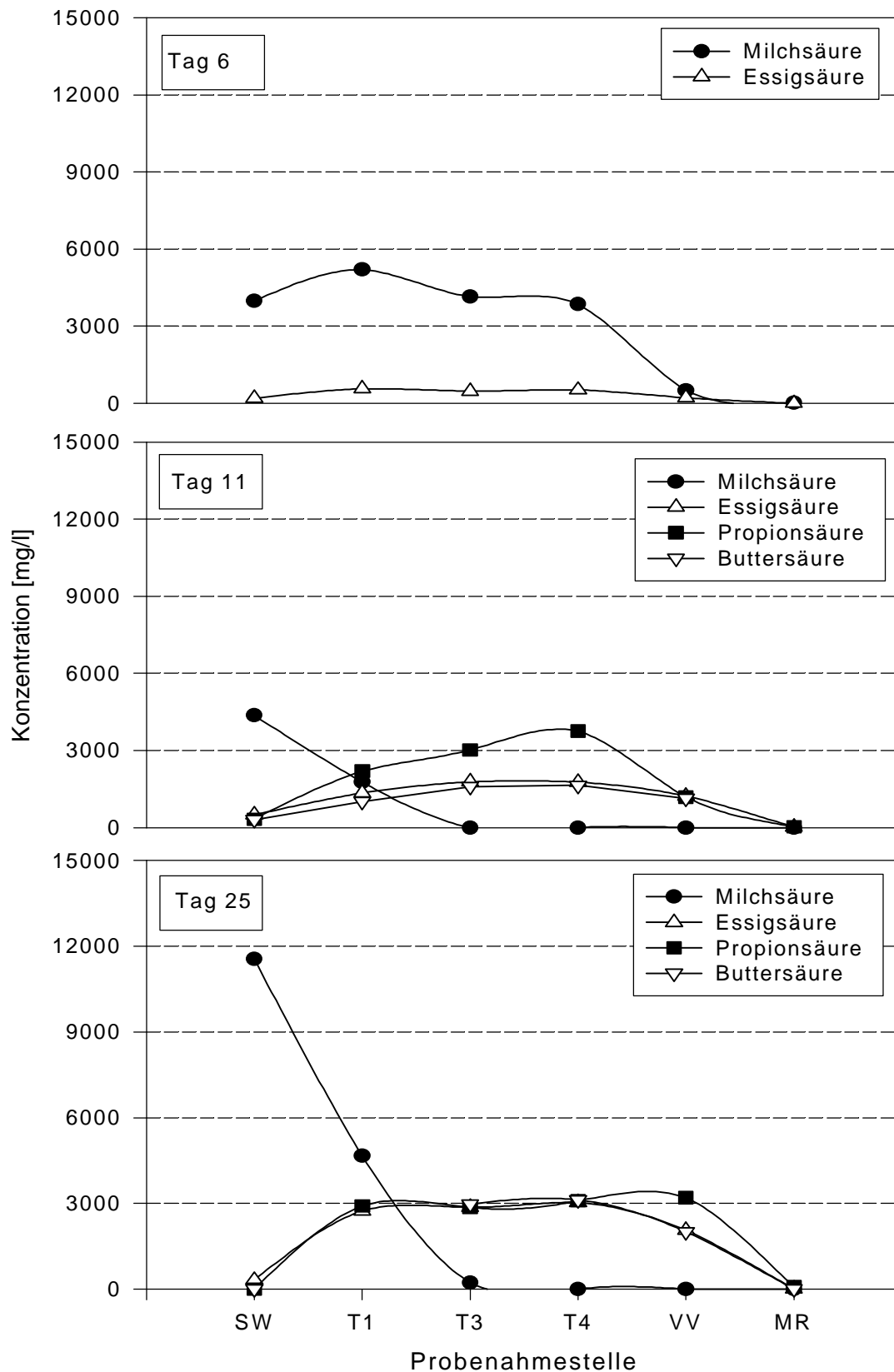


Abb. 3-12: Säurepektrum an verschiedenen Stellen der anaeroben Abwasserreinigungsanlage der Zuckerfabrik ZF 2 am 6., 11. und 25. Tag

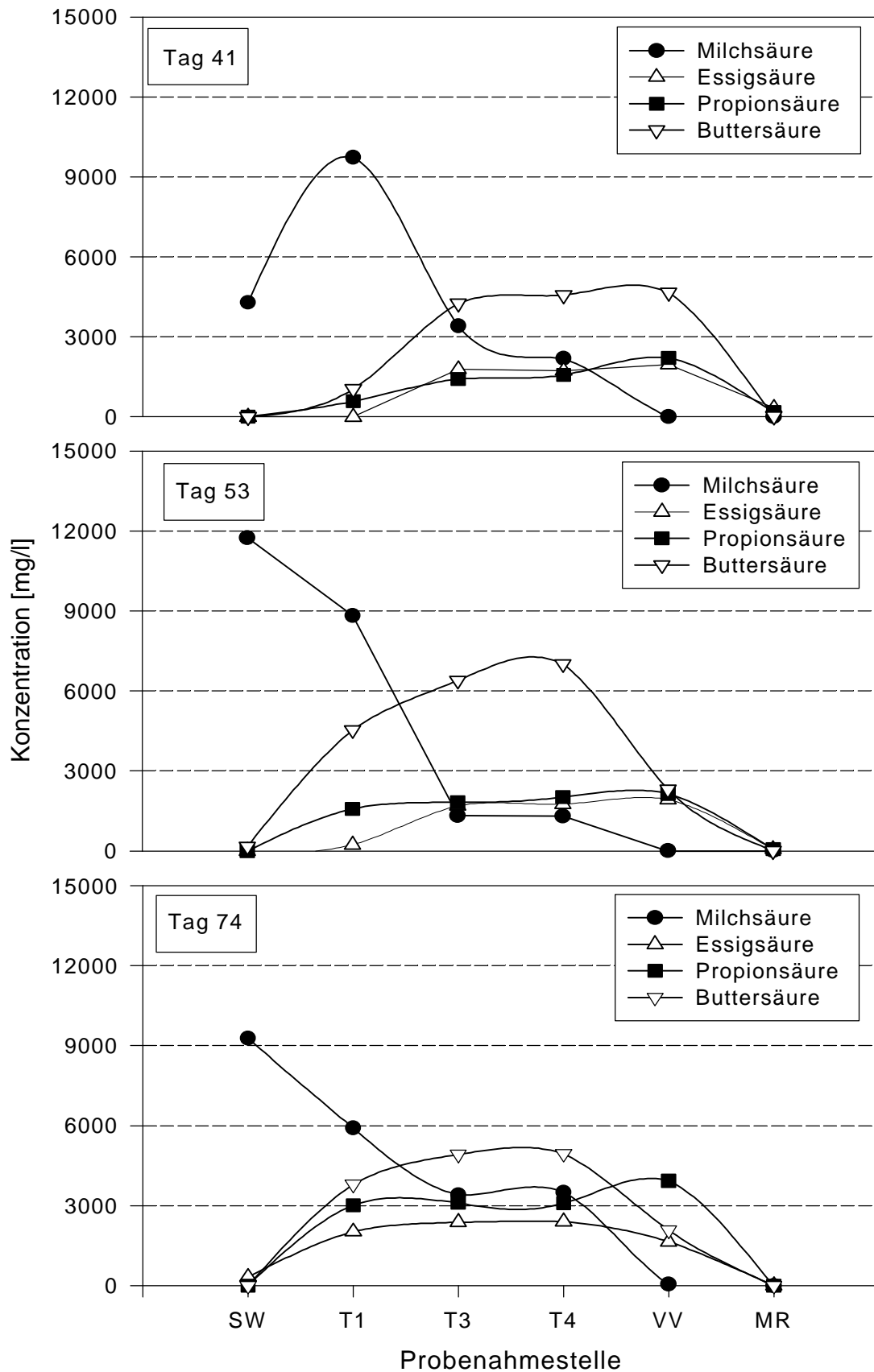


Abb. 3-13: Säurepektrum an verschiedenen Stellen der anaeroben Abwasserreinigungsanlage der Zuckerfabrik ZF 2 am 41., 53. und 74. Tag

Mit zunehmender Kampagnedauer wurde eine verstärkte Buttersäurebildung auf den Teichen beobachtet. So wurde z. B. am 41. Tag eine im Vergleich zu Essig- und Propionsäure etwa 2,5-fach höhere Buttersäurekonzentration auf den drei Teichen und im Versäuerungsreaktor gemessen. Bis zum Ende der Kampagne lag die Konzentration der Buttersäure auf den Teichen immer deutlich über denen der anderen beiden Säuren.

Geringe Außentemperaturen um den 41. Kampagnetag wirkten sich stark verlangsamen auf die Versäuerung aus. Eine Milchsäurebildung konnte nicht nur im Schwemmwasser, sondern auch auf dem ersten Teich beobachtet werden, was durch die Zunahme der Milchsäurekonzentration vom Schwemmwasser zu Teich 1 angezeigt wird. Zudem wurde die Milchsäure nicht wie an den Tagen zuvor schon vollständig auf dem ersten Teich umgesetzt. Auf allen Teichen lag die Milchsäurekonzentration noch über 2 g/l. Eine vollständige Umsetzung der Milchsäure erfolgte erst im Versäuerungsreaktor.

Mit steigenden Außentemperaturen nahm auch die Geschwindigkeit der Milchsäureumsetzung wieder zu. So wurde am 53. Tag bereits wieder der größte Teil der Milchsäure im ersten Teich abgebaut. Die Konzentration der Buttersäure auf den Teichen hatten etwa den dreifachen Wert der Konzentration der Essig- und der Propionsäure. Im Versäuerungsreaktor erfolgte ein deutlicher Buttersäureabbau. Die Konzentration der anderen beiden Säuren blieb dagegen im Versäuerungsreaktor konstant, so daß in dem dem Methanreaktor zugeführten Abwasser alle drei Säuren in etwa gleicher Konzentration vorlagen.

Am 74. Tag wirkten sich wiederum geringe Außentemperaturen verlangsamen auf den Versäuerungs Vorgang aus. Es konnte wie am 41. Tag in allen drei Teichen Milchsäure in hohen Konzentrationen ( $> 3$  g/l) nachgewiesen werden. Eine vollständige Milchsäureumsetzung erfolgte erst im Versäuerungsreaktor. Zudem wurde im Versäuerungsreaktor bereits die Hälfte der auf den Teichen gebildeten Buttersäure abgebaut, während die Konzentration an Propionsäure nochmals anstieg.

Während der gesamten Kampagne wurde keine signifikante Änderung des Säurespektrums auf dem dritten Teich festgestellt (Abb. 3-12, 3-13). Dies läßt sich auf sein geringes Volumen (etwa ein siebtel der ersten beiden Teichen) und damit auf die kurze Verweilzeit des Abwassers in diesem Teich zurückführen.

Der als Versäuerungsreaktor geplante Reaktor ist aufgrund des Fehlens von versäuerbarem Material im Zulauf und somit aufgrund des Fehlens eines Versäuerungs Vorgangs falsch bezeichnet. Vielmehr handelt es sich hier um einen zusätzlichen Methanreaktor, in dem, wie Abbildungen 3-12 und 3-13 zeigen,



bereits ein CSB-Abbau stattfindet. Um Verwirrungen zu vermeiden, wird der Reaktor auch weiterhin als Versäuerungsreaktor bezeichnet.

Aus der systematischen Beprobung der anaeroben Abwasserreinigungsanlage einer Zuckerfabrik geht zusammenfassend hervor, daß Milchsäure das zentrale Zwischenprodukt bei der anaeroben Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer ist. Es erfolgt zunächst ein Abbau der im Abwasser enthaltenen Zucker zu Milchsäure. Diese Umsetzung findet bereits zu großen Teilen im Schwemmwasserkreislauf statt. Mit sinkender Temperatur wird diese Umsetzung stark verlangsamt. In einem weiteren Schritt wird Milchsäure in andere Säure wie Essig-, Propion- und Buttersäure umgesetzt. Dies ergibt sich aus dem Konzentrationsverlauf dieser Säuren vom Schwemmwasser über die Teiche bis zum Versäuerungsreaktor. Beim gleichzeitigen Absinken der Milchsäurekonzentration nahm die Konzentration der anderen Säuren zu. Da das Abwasser auf den Teichen während der gesamten Kampagne keine unversäuerten Zucker enthielt, müssen Essig-, Propion- und Buttersäure aus der umgesetzten Milchsäure entstanden sein.

Dies ließ sich durch einen Batch-Versuch bestätigen, bei dem die Umsetzung von Milchsäure durch die in Teich 1 gewachsenen Mikroorganismen untersucht wurde. Am 11. Kampagnetag wurde 1 l Abwasser samt der darin enthaltenen Mikroorganismen aus Teich 1 entnommen, in einen 1l-Kinetikreaktor überführt und die Veränderung des Säurespektrums durch diskontinuierliche Probenahme bestimmt. Das Abwasser enthielt Milch-, Essig-, Propion- und Buttersäure aber keine Zucker. Für diesen Versuch wurde die am 11. Tag auf Teich 1 herrschende Temperatur (15°C) im Kinetikreaktor eingestellt. Der Versuch zeigte deutlich, daß unter den auf Teich 1 vorliegenden Bedingungen Milchsäure in Essig-, Propion- und Buttersäure umgesetzt wird (Abb. 3-14).

Die bevorzugt beim Milchsäureabbau gebildete Säure wechselte im Laufe der Kampagne von Propionsäure zu Buttersäure. Mit zunehmender Kampagnedauer stieg die organische Belastung des Abwassers stetig an (Abb. 3-10). Es läßt sich daher vermuten, daß bei geringer Belastung bevorzugt Propionsäure während bei höherer Belastung hauptsächlich Buttersäure gebildet wird. Diese Vermutung wird durch zahlreiche Literaturstellen bestätigt. Ein Anstieg der Buttersäurekonzentration bei zunehmender organischer Belastung wurde auch für die Versäuerung von Stärke (Kunst und Mudrak, 1983), Pektin (Wernecke und Mudrack, 1981) und von Glukose (Zoetemeyer et al., 1982; Cohen et al., 1984; Noike et al., 1985) festgestellt bzw. geht aus den dargestellten Daten hervor.

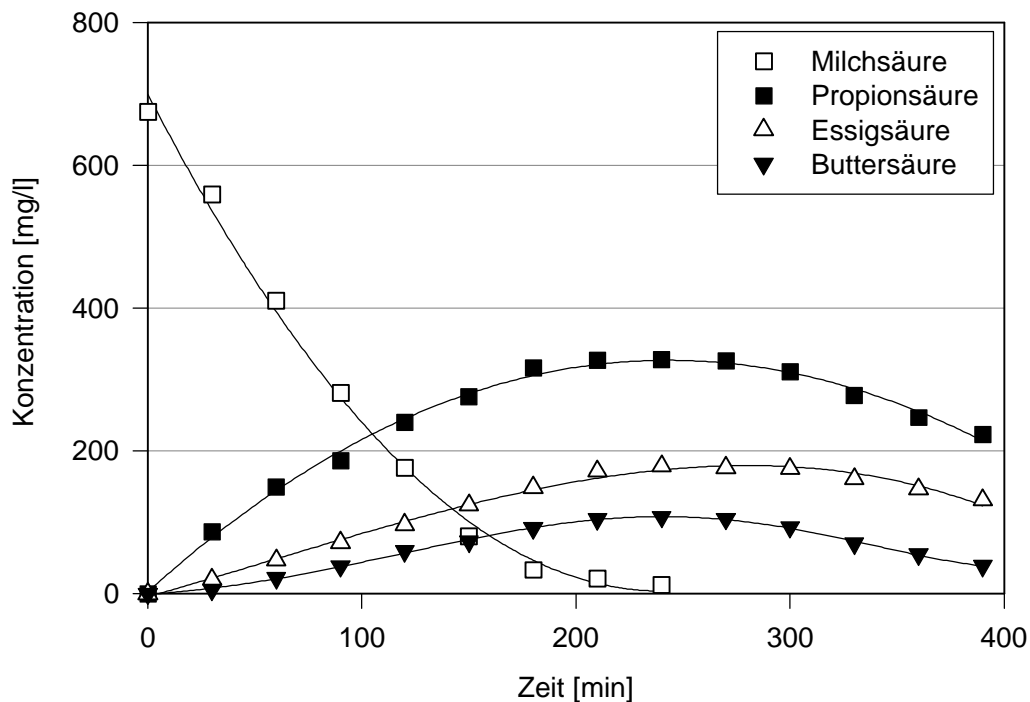


Abb. 3-14: Umsetzung der Milchsäure in einer Probe aus Teich 1 der Zuckerfabrik ZF 2 am 11. Kampagnetag (Modellversuch)

Das sich im Laufe der Kampagne ändernde Versäuerungsspektrum zeigte wie bereits bei den Untersuchungen an der Pilotanlage keinen signifikanten Einfluß auf den nachgeschalteten Methanreaktor. Die CSB-Werte im Ablauf des Methanreaktors lagen nie über 1000 mg/l. Während der gesamten Kampagne wurde der Zucker vollständig umgesetzt, bevor das Abwasser in den Methanreaktor gelangte. Die mit einer Nachversäuerung verbundene Störung der acetogenen und methanogenen Mischkultur im Methanreaktor trat somit nicht auf.

Wie bereits in Kapitel 3.1 angesprochen, ist Propionsäure von allen in der Versäuerung gebildeten Säuren das am ehesten problematische Substrat für die acetogenen Bakterien im Methanreaktor. Zudem wachsen die Propionsäure abbauenden Bakterien nur sehr langsam. Für die Aktivität und Stabilität des Methanreaktors war es daher von Vorteil, daß bei niedrigen Belastungen Propionsäure, bei hohen Belastungen aber Buttersäure den größten Anteil am Versäuerungsspektrum hatte. Die zunächst bei niedrigen Belastungen gebildeten Propionsäure abbauenden Bakterien wurden so durch den abnehmenden Anteil der Propionsäure am Versäuerungsspektrum auch bei höheren Frachten nicht überlastet.

### 3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die Konzentrationen von Milch- und Propionsäure sind die zwei entscheidenden Kenngrößen für den Betrieb von Anlagen zur Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer.

Milchsäure ist, wie die in den Kapiteln 3.1 bis 3.3 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, das zentrale Zwischenprodukt bei der mikrobiellen Versäuerung von Zuckerfabriksabwässern. Zunächst wird der größte Teil der organischen Belastung des Abwassers in Milchsäure umgewandelt. Die intermediäre Milchsäurebildung ist vor allem bei extremen Milieubedingungen, wie bei niedrigen Temperaturen ( $< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) oder niedrigen pH-Werten ( $< 4,5$ ) aber auch im Schwemmwasserkreislauf ( $\text{pH} > 10$ ) zu beobachten. Bei gemäßigten Temperaturen und pH-Werten konnte im Versäuerungsreaktor kaum Milchsäure nachgewiesen werden. Dies bedeutet aber nicht, daß unter diesen Bedingungen keine Milchsäure gebildet werden kann. Eine weitere Umsetzung von Milchsäure muß nur schneller als deren Bildung erfolgen. Anhand der Untersuchungen an den Versäuerungsteichen einer Zuckerfabrik (Kap. 3.3) wurde gezeigt, daß die zunächst gebildete Milchsäure weiter durch acidogene Bakterien in andere Säuren wie Butter-, Propion- und Essigsäure umgewandelt wird. Bei extremen Bedingungen wie niedrigen pH-Werten oder niedrigen Temperaturen werden diese Reaktionen deutlich stärker inhibiert als die Bildung von Milchsäure, d. h. nur unter solchen Bedingungen wird demnach die intermediäre Milchsäurebildung anhand hoher Milchsäurekonzentrationen auch sichtbar.

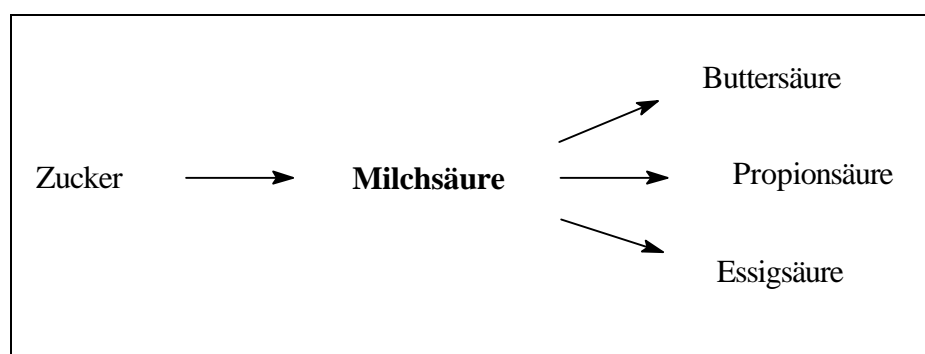


Abb. 3-14: Milchsäure als zentrales Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Zucker durch acidogene Bakterien

Propionsäure ist ebenfalls eine entscheidende Kenngröße für den Betrieb von Anaerob-Anlagen, da ihr Abbau, der am leichtesten durch äußere Einflüsse zu störende Schritt aller durch acetogene Bakterien katalysierten Umsetzungen im Methanreaktor ist. Die Ergebnisse in Kapitel 3-1 bis 3-3 erklären, warum in der

industriellen Anwendung ein Absinken der Leistung des Methanreaktors nach einem Temperatureinbruch auf den Versäuerungsteichen fast immer mit einem signifikanten Anstieg der Propionsäurekonzentration im Ablauf einhergeht. Ein Temperatureinbruch in der Versäuerung bewirkt eine Inhibierung der Versäuerung. Dies kann nicht nur, wie bereits angesprochen, zu einem Restzucker-gehalt in der Versäuerung, sondern durch Reduzierung der Umsetzung des Zwischenprodukts Milchsäure zur Erhöhung der Milchsäurekonzentrationen in der Versäuerung führen. Die Milchsäure wird dann im Methanreaktor hauptsächlich zu Propionsäure umgesetzt (s. Kap. 3.1.3 u. 3.2.3), was zu einer deutlich größeren Belastung des Methanreaktors mit Propionsäure führt. Aufgrund der plötzlich höheren Propionsäurebelastung und der im Vergleich zu Essigsäure und Buttersäure deutlich geringeren Abbaukapazität für Propionsäure im Methanreaktor (s. Kap. 3.1.3 u. 3.2.3) bewirkt ein Temperatureinbruch in der Versäuerung häufig eine erhöhte Propionsäurekonzentration im Ablauf des Methanreaktors. Dies gilt auch, wenn kein Restzucker-gehalt in der Versäuerung und damit keine Nachversäuerung im Methanreaktor mehr nachgewiesen werden kann, da der gesamte Zucker bereits in der Versäuerung zu Milchsäure umgesetzt wurde.

Vergleicht man die Vielzahl der acetogenen Reaktionen die zum Zielprodukt Essigsäure führen mit Brücken über einen Fluß, so stellt der Propionsäureabbau die „schwächste Brücke“ dar, d. h. die Brücke, die am wenigsten Belastung verträgt. Für den optimalen Betrieb einer Anlage zur anaeroben Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer ergeben sich somit zwei Strategien. Erstens ein Ausbau der „schwächsten Brücke“ oder zweitens eine nur geringe und seltene Belastung der „schwachen Brücke“. Bezogen auf den Methanreaktor bedeutet die erste Strategie, daß dem Reaktor von Beginn an kontrolliert Abwasser mit hohen Propionsäurekonzentrationen zugeführt wird, um eine möglichst hohe Population Propionsäure abbauender Bakterien anzusiedeln. Um die zweite Strategie anzuwenden, darf der Methanreaktor konstant nur mit Abwasser mit geringer Propionsäurekonzentration betrieben werden.

Ein Vergleich beider Strategien beginnt mit der Frage nach der Entstehung von Propionsäure während des anaeroben Abbaus von Zuckerfabriksabwasser. Propionsäure wird in der acidogenen Phase vorwiegend über Milchsäure gebildet (s. o.). In Konkurrenz zu dieser Reaktion stehen die Bildung von Essig- und Buttersäure. Je nach Millieubedingungen wird die eine oder andere Reaktion begünstigt. Tabelle 3-3 faßt Teile der Ergebnisse der Untersuchungen zur Versäuerung aus den Kapiteln 3-1 bis 3-3 zusammen und gibt die Bedingungen an, unter denen vermehrt Propionsäure bzw. vermehrt Essig- und Buttersäure gebildet wird.

Essig- und Buttersäure sind für Methanreaktoren sehr viel weniger problematische Substrate als Propionsäure. Um den Methanreaktor mit hohen Konzentrationen an Essig- und Buttersäure im Zulauf zu betreiben, sollte die Versäuerung mit geringen Verweilzeiten bei einer Temperatur um 37°C und einem pH-Wert um 5,5 betrieben werden. Labil wird diese Betriebsweise aber dann, wenn es z. B. durch einen Temperaturabfall in der Versäuerung zu einem plötzlichen starken Anstieg der Belastung des Methanreaktors mit Propionsäure kommt. Der Methanreaktor kann dann die Propionsäure nicht mehr vollständig abbauen oder um im „Bild der Brücken“ zu bleiben, die „schwächste Brücke“ wird plötzlich stark beansprucht und stürzt ein.

Tab. 3-3: Bedingungen während der Versäuerung, bei denen die Bildung von Propionsäure bzw. von Essig- und Buttersäure begünstigt wird

Propionsäure	Essig- und Buttersäure
Temperaturen unter 10 °C	Temperaturen über 15°C
pH-Werte unter 4,5 und über 6,5	pH-Werte zwischen 4,5 und 6,5 <sup>1)</sup>
geringe Frachten	Hohe Frachten <sup>2)</sup>

Als zweite Möglichkeit für die Betriebsweise des Methanreaktors bleibt die „Stärkung der Brücke“, d. h. durch kontrollierte hohe Belastung mit Propionsäure werden möglichst viele Propionsäure abbauende Bakterien im Methanreaktor angesiedelt. Wie Tabelle 3-3 zeigt, sollten bei einer solchen Betriebsweise für die Versäuerung folgende Bedingungen eingestellt werden: Temperatur um 5°C, pH um 4,0, nicht zu kurze Verweilzeiten. Nach der Versäuerung enthält das Abwasser hauptsächlich Propion- und Milchsäure, die unter diesen Bedingungen im Methanreaktor über Propionsäure abgebaut wird. Diese Betriebsweise des Methanreaktors hat einen entscheidenden Nachteil. Wenn der Hauptteil der organischen Belastung, die im Methanreaktor abgebaut wird, aus Propionsäure besteht, wird die Raum-Zeit-Ausbeute (auch die auf den Gesamt-CSB bezogene) im Methanreaktor immer deutlich niedriger sein, als wenn Essig- und Buttersäure die Hauptkomponenten im Zulauf zum Methanreaktor sind. Dies liegt daran, daß die Abbaukapazität für Propionsäure in anaeroben Mischkulturen im allgemeinen unter denen für Essigsäure und Buttersäure liegt. Zudem ist die Wachstumsgeschwindigkeit Propionsäure abbauender Mikroorganismen (Zoetemeyer et al., 1982b; Andrews and Pearson, 1965; McCarthy, 1963) geringer als diejenige von Essig- bzw. Buttersäure abbauenden Bakterien.

<sup>1)</sup> vgl. auch Zoetemeyer et al., 1982; Mudrak und Kunst, 1982; Aivasidis 1989, Dinopoulou et al., 1988

<sup>2)</sup> vgl. auch Kunst und Mudrack, 1983; Zoetemeyer et al.; 1982, Cohen et al. 1984; Noike et al. 1985)

Für den optimalen Betrieb von Methanreaktoren in der Zuckerindustrie bietet sich eine Kombination beider Strategien an. Zu Beginn der Kampagne, wenn das Abwasser noch gering belastet ist, sollte die Versäuerung so betrieben werden, daß als Hauptkomponenten des Produktspektrums Milch- und Propionsäure entstehen. Dies führt zu einer verstärkten Ansiedlung von Propionsäure abbauenden Bakterien im Methanreaktor. Etwa nach einem Drittel der Kampagne und deutlich steigender organischer Belastung im Abwasser, wird die Betriebsweise der Versäuerungsstufe so umgestellt, daß die Milch- und Propionsäurekonzentration im Versäuerungsspektrum abnimmt und Butter- und Essigsäure als Hauptkomponenten der Versäuerung entstehen. Dadurch kann dann bezogen auf die gesamte organische Belastung (CSB) im Methanreaktor eine höhere Abbauleistung erzielt werden. Gleichzeitig ist durch die im Reaktor zu Beginn der Kampagne aufgebaute Population an Propionsäure abbauenden Bakterien auch die Abbaukapazität für Propionsäure bereits vorhanden. Wie die Kapitel 3.1.3 und 3.2.3 zeigen, bleibt diese Kapazität selbst dann erhalten, wenn dem Methanreaktor über einen längeren Zeitraum nur wenig Propionsäure zugeführt wird. Plötzlich erhöhte Propionsäurekonzentrationen im Zulauf stellen dann kein Problem für den Methanreaktor dar, da diese durch die bereits im Reaktor vorhandene Abbaukapazität für Propionsäure abgefangen werden können.

Eine solche, geregelte Betriebsweise der Versäuerung ist nicht auf Teichen durchführbar, sondern erfordert einen durchmischten und temperierten Reaktor. Eine zusätzliche pH-Steuerung würde die Regulierung der Produktbildung in der Versäuerung zwar vereinfachen, ist aber aufgrund der Kosten im industriellen Maßstab nicht praktikierbar. Da die Versäuerung in der deutschen Zuckerindustrie heute hauptsächlich auf Teichen stattfindet, stellt sich die Frage, ob eine Umstellung auf temperierte Versäuerungsreaktoren sinnvoll oder sogar notwendig ist.

Generell notwendig sind regelbare Versäuerungsreaktoren in der deutschen Zuckerindustrie nicht. Die gängige Praxis der Teichwirtschaft zeigt, daß diese, wenn sie kontrolliert betrieben wird, in der Regel ohne große Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Es empfiehlt sich in gewissen Zeitabständen und vor allem bei plötzlichen Temperaturänderungen das Säurespektrum und den Versäuerungsgrad auf den Teichen zu bestimmen. Dies hat den Vorteil, daß auf Änderungen der Säurezusammensetzung oder bei unvollständiger Versäuerung rechtzeitig mit einer gezielten Rücknahme der dem Methanreaktor zugeführten Fracht oder längeren Verweilzeiten auf den Teichen reagiert werden kann. Die Ergebnisse der in Kapitel 3.3 dargestellten Untersuchungen an den Versäuerungsteichen einer Zuckerfabrik zeigen, daß zu Beginn der Kampagne zunächst Milchsäure und dann Propionsäure das Hauptprodukt der Versäuerung auf den Teichen ist. Die hohe Milchsäurekonzentration zu Beginn der Kampagne

liegt daran, daß sich zuerst Milchsäure abbauende Bakterien auf den Teichen entwickeln müssen. Durch die anfängliche geringe Belastung des Abwasser wird die Bildung von Propionsäure aus Milchsäure begünstigt (Tab. 3-3). Das dem Methanreaktor zugeführte Abwasser hat zu Beginn der Kampagne einen geringen Gesamt-CSB (Abb. 3-10), enthält aber hauptsächlich Milch- und Propionsäure, was zu einer Vermehrung Propionsäure abbauender Bakterien im Reaktor führt. Mit fortschreitender Kampagnedauer nimmt die organische Belastung des Abwassers (Abb. 3-10) und damit auch die den Teichen zugeführte Fracht zu. Dies begünstigt die Bildung von Essig- und Buttersäure auf den Teichen (Abb. 3-12, 3-13, Tab. 3-3). Für den Methanreaktor ist diese Veränderung des Säurespektrums während der Kampagne ideal, entspricht sie doch der bereits oben als optimal beschriebenen Strategie zur Betriebsweise von Anaerobanlagen zur Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer. Die in Kapitel 3.3 dargestellten Untersuchungen wurden während einer Kampagne mit moderaten Außentemperaturen und nur wenigen kurzen Frostperioden durchgeführt. Bei einem strengen und sehr kalten Winter hingegen ist davon auszugehen, daß sich die Versäuerung auf den Teichen nicht wie beschrieben und somit auch nicht optimal für den Methanreaktor entwickeln wird. Durch die dann herrschenden niedrigen Temperaturen auf den Teichen werden Milch- und Propionsäure die Hauptkomponenten des Säurespektrums bilden. Bei kalten Wintern wird aufgrund dieses Versäuerungsspektrums auch die maximal erreichbare Abbauleistung des Methanreaktors geringer sein als bei moderaten Außentemperaturen. Ein weiterer Nachteil neben der Abhängigkeit von den Außentemperaturen ist die Geruchsbelästigung die aufgrund der Säurenbildung von offenen Teichen ausgeht.

Demgegenüber sind geschlossene, geruchsarme und temperierbare Versäuerungsreaktoren von Vorteil. Zudem haben sie einen geringen Platzbedarf, da die Versäuerung mit maximaler Geschwindigkeit am Temperaturoptimum durchgeführt werden kann. Wie die Ergebnisse in Kapitel 3.1.2 zeigen, werden bei 15 °C nur noch ca. 20 % der maximalen Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeit bei 37 °C erreicht (Abb. 3-3). Durch die für das Einstellen des Temperaturoptimums nötige Erwärmung des Wassers entstehen bei guter Wärmeisolierung des Versäuerungsreaktors kaum zusätzliche Betriebskosten, da das Wasser für den Methanreaktor ohnehin angewärmt werden muß. Zusätzlicher Energiebedarf besteht nur aufgrund der Durchmischung im Versäuerungsreaktor. Da Agglomerate aus versäuernden Bakterien aber viel lockerer und leichter sind als Methanschlämm, ist der für die Durchmischung von Versäuerungsreaktoren benötigte Energieaufwand um ein vielfaches geringer als bei Methanreaktoren. Aufgrund der gleichmäßigen Temperatur verändert sich die Säurezusammensetzung im Versäuerungsreaktor während der Kampagne weniger als auf Teichen. Dies führt zu einer höheren Betriebsstabilität des nachgeschalteten Methanreaktors. Trotz dieser Vorteile haben sich Versäuerungsreaktoren in der

deutschen Zuckerindustrie bis jetzt nicht durchgesetzt. Dies liegt zum einen an den gegenüber der Teichwirtschaft höheren Investitionskosten und zum anderen aber daran, daß die bisher betriebenen Versäuerungsreaktoren ihrer eigentlichen Bestimmung nicht gerecht werden konnten. Wie bereits am Beispiel der in Kapitel 3.3 beschriebenen Anlage gezeigt, fungierten die meisten für die Versäuerung gebauten Reaktoren bisher mehr als zusätzliche Methanreaktoren denn als wirkliche Versäuerungsreaktoren. Dies liegt daran, daß das Abwasser nicht direkt aus dem Schwemmwasserkreislauf in den Versäuerungsreaktor geleitet wird, sondern zuvor erst in die Versäuerungs- oder Auflandeteiche fließt, in denen sich der im Abwasser vorhandene Erdanteil absetzen kann. Auf diesen Teichen findet neben der Sedimentation aber auch bereits die Versäuerung des Abwassers und die weitere Umsetzung von Milchsäure statt. Je länger die Verweilzeit des Wassers auf den Teichen ist, desto weiter schreiten diese Prozesse voran. Die Vorteile des Versäuerungsreaktors werden aber nur dann genutzt, wenn die organische Belastung des dem Versäuerungsreaktor zugeführten Abwassers hauptsächlich aus unversäuerten Zuckern und Milchsäure besteht. Nur dann findet die eigentliche Versäuerung bzw. die Milchsäureumsetzung im Versäuerungsreaktor statt und das Produktspektrum kann durch Änderungen der Temperatur beeinflusst werden. Dies läßt sich aber nur bei extrem kurzen Verweilzeiten auf dem Auflandeteich realisieren. Besser wäre eine noch schnellere Abtrennung der Feststoffe als dies durch Sedimentation möglich ist. Hier bietet sich die Abscheidung im Zentrifugalfeld an. So kann z. B. durch Hydrozyklone, die zwischen dem Schwemmwasserkreislauf und dem Versäuerungsreaktor eingebaut sind, die Erde aus dem Abwasser abgeschieden werden. Das Abwasser kann so direkt vom Schwemmwasserkreislauf über den Hydrozyklon und ohne zusätzliche Verweilzeit auf den Teichen in den Versäuerungsreaktor geleitet werden. In wie weit ein Hydrozyklon bei Problemen im Schwemmwasserkreislauf, wie z. B. Schaumentwicklung funktioniert, muß noch überprüft werden. Die Vorteile des Versäuerungsreaktors wie die geringe Geruchsbelästigung und das gegenüber den Teichen konstantere Produktspektrum würden mit einem gut die Erde abtrennenden Hydrozyklon vollständig ausgenutzt.

Ein solches System bedingt aber, daß sowohl der Versäuerungsreaktor als auch der Methanreaktor genau auf die anfallenden Abwassermengen ausgelegt werden. Die Möglichkeit zur „Zwischenlagerung“ des Abwasser, wie dies bei einer Teichwirtschaft möglich ist, entfällt, da bei einer „Zwischenlagerung“ bereits die Versäuerung einsetzen würde. Sollte es bei einem solchen System mit so enger Wasserführung aufgrund technischer Probleme, z. B. bei der Anwärmung, zu einem Leistungseinbruch des Methanreaktors kommen, so könnte nur ein Teil des Abwassers sofort gereinigt werden. Das restliche Abwasser müßte zunächst gesammelt werden, so daß wieder eine unregelmäßige Versäuerung stattfindet und eine weitere Reinigung erst zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen kann.



Prinzipiell ist der Einsatz von Versäuerungsreaktoren daher nur dann sinnvoll, wenn entweder aufgrund von Platzmangel keine Teiche gebaut werden können oder aufgrund von in der Nähe befindlichen Wohngebieten eine Geruchsbelästigung möglichst vermieden werden muß. Bei nicht zu strengen Wintern entwickelt sich die Versäuerung auf den Teichen so, daß der Methanreaktor nahezu optimal betrieben werden kann (s. o.). Eine Temperaturregelung der Versäuerung zur Stabilisierung des Methanreaktors ist somit im allgemeinen bei regelmäßiger Kontrolle des Versäuerungsgrades und –spektrums und entsprechender Reaktion nicht erforderlich. Die betriebliche Praxis in den letzten Jahren hat aber gezeigt, daß die Kontrolle des Versäuerungsgrades und –spektrums in vielen Fabriken nur sehr unregelmäßig oder gar nicht durchgeführt wird. Änderungen in der Versäuerung wurden so oft erst bemerkt, als die Abbauleistung des Methanreaktors stark absank.

## 4 Untersuchungen zum Einsatz von Hydrozyklonen in der anaeroben Abwasserreinigung

Hydrozyklone bieten sich in der anaeroben Abwasserreinigung als Ergänzung oder Alternative zu konventionellen Abscheidern wie Absetzbecken an, da sich mit ihnen Biomasse kostengünstig, wartungsarm und mit geringen Platzbedarf konzentrieren läßt (Thorwest, 1992). Der Einsatz von Hydrozyklonen in der anaeroben Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer wurde in dieser Arbeit untersucht.

### 4.1 Einfluß des Hydrozyklons auf die Mikroorganismen und ihre Aktivität

Im Hydrozyklon wirken aufgrund von Zentrifugalbeschleunigungen von 500 bis 1000-g Scherkräfte auf die Mikroorganismen und deren Agglomerate (Märkl et. al. 1987, Ludwig und Kretzmer 1993). Desweiteren treten durch die unterschiedlichen Massen der Agglomeratbestandteile (Kalk, Biomasse) auch Trägheitskräfte auf. Eine starke Schädigung der Mikroorganismen und eine damit verbundene Beeinträchtigung ihrer Aktivität würde bedeuten, daß eine Konzentrierung von Biomasse im Reaktor nicht mehr zwingend zu einer Leistungssteigerung des Reaktors führt. Der Einfluß der durch den Hydrozyklon verursachten Scher- und Trägheitskräfte auf die Agglomerate, deren Größe und Struktur und insbesondere auf die Aktivität der Mikroorganismen wurde deshalb untersucht (Taddigs 1995, Marschall et al., 1996 a, b).

Tab. 4-1 : stationäre Bedingungen im Methanreaktor

pH	T [°C]	$\tau$ [d]	Zulauf-CSB [g/l]	Fracht [g /(l·d)]	
7,0	37,0	2,1	$9,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,3$	
	Milchsäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Rest*
Anteil am Gesamt-CSB [%]	$1 \pm 0,2$	$37 \pm 5$	$14 \pm 2$	$33 \pm 5$	$15 \pm 2$

\* Rest: höhere Säuren, wie Valerian- und Capronsäure, nicht abgebauter Zucker, Ethanol etc.

Um Änderungen der Struktur oder Aktivität einzig auf den Einfluß des Hydrozyklons rückführen zu können, wurden im Methanreaktor stationäre Bedingungen eingestellt (Tab. 4-1). Für den Zulauf des Methanreaktors wurde kein definiertes

synthetisches Substrat, sondern wie bei industriellen Anlagen der Ablauf einer vorgeschalteten Versäuerungsstufe verwendet. Dadurch kam es zu geringen Schwankungen der Zulaufkonzentration und -zusammensetzung. Der Hydrozyklon wurde 17 Tage lang kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 1 m<sup>3</sup>/h am Methanreaktor betrieben. Der gesamte Reaktorinhalt wurde siebenmal in der Stunde durch den Hydrozyklon gepumpt, wobei 70 % durch den Oberlauf und 30 % durch den Unterlauf geführt wurden. Ober- und Unterlauf wurden anschließend wieder in den Methanreaktor zurückgeführt.

#### 4.1.1 Einfluß des Hydrozyklons auf die Agglomeratstruktur

Für die Beurteilung der Partikelgröße wurden die Proben licht- und sekundärelektronenmikroskopisch<sup>7</sup> sowie mittels Laserbeugungsspektroskopie<sup>8</sup> untersucht. Die Beschreibung der Verteilung erfolgte über die charakteristischen Partikelgrößen  $dp_{10}$  und  $dp_{50}$ . Sie bedeuten, daß 10 % bzw. 50 % der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind.

Aufgrund der mechanischen Belastung der Biomasse im Hydrozyklon nahmen die charakteristischen Partikelgrößen innerhalb der ersten sechs Tage ab und erreichten danach einen stationären Zustand (Abb. 4-1). Die Zerkleinerungsenergie reichte nicht aus, um die Agglomerate weiter zu zerteilen. In Analogie zur Zerkleinerungstechnik (Stehr 1982) kann ein exponentieller Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Energieeintrag angenommen werden. Eine weitere Zerteilung der Agglomerate wäre also nur mit einem exponentiellen Anstieg des Energieeintrags erreicht worden.

Mikroskopisch konnte ebenfalls eine Zerteilung der Partikel nachgewiesen werden. Parallel zur Abnahme der charakteristischen Partikelgrößen kam es zu einer starken Zunahme von kleinen Kalkbruchstücken, Einzelzellen und Bruchstücken langer kettenförmiger Organismen.

Die bei einem einzelnen Durchgang durch den Hydrozyklon auftretenden Scherkräfte reichten nicht aus, um im Schlamm enthaltene große Kalkpartikel vollständig auseinanderzubrechen. Zunächst konnten nur einzelne Risse und Bruchstellen beobachtet werden (Abb. 4-2 a). Erst nach weiteren Hydrozyklondurchläufen brachen die Teilchen an den Bruchstellen auseinander. Solche beim Zerteilen entstandenen Partikel (Abb. 4-2 b) waren durch ihre gezackten Bruchkanten deutlich zu identifizieren. Bei einer konstanten Beanspruchung durch

<sup>7</sup> Bohnet et al. 1995. Diese Untersuchungen wurden von Teilprojekt 2c (Marschall, Näveke) durchgeführt.

<sup>8</sup> Bohnet et al. 1995. Diese Untersuchungen wurden von Teilprojekt 2a (Müller, Bohnet) durchgeführt.

den Hydrozyklon wachsen die Kalkpartikel nur bis zu einer bestimmten Größe, da die Anzahl von Bruchstellen mit dem Durchmesser zunimmt, was zu einer Zerteilung der Kalkpartikel ab einer bestimmten Größe führt.

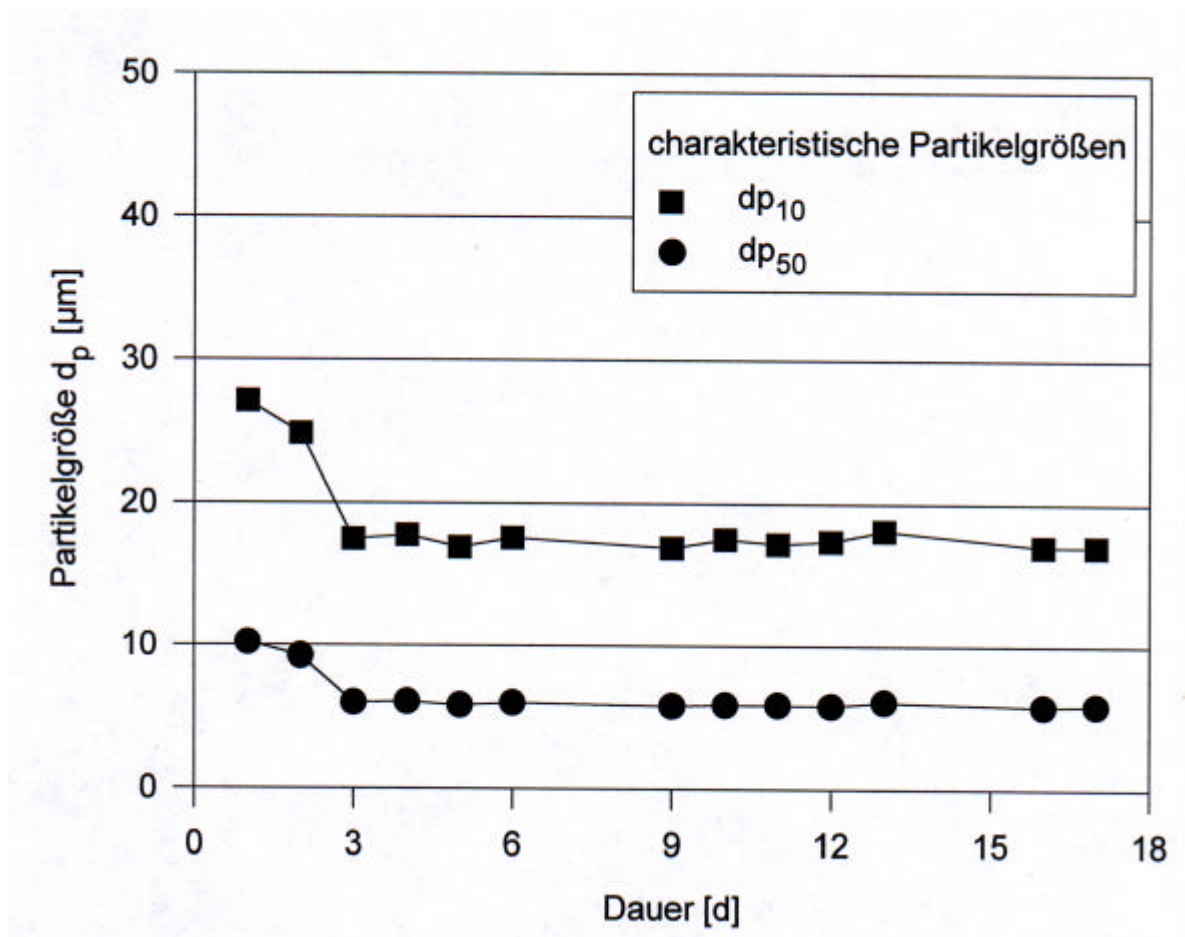


Abb. 4-1: Zeitlicher Verlauf der Partikelgröße im Methanreaktor (Bohnet et al., 1995)

Auch auf die Biomasseagglomerate wirkte sich die mechanische Beanspruchung im Hydrozyklon aus. Aus lockeren, kugelförmigen Biomasseagglomeraten mit langen Zellfortsätzen (Abb. 4-2 c) bildeten sich stabilisierte, länglich gestreckte Agglomerate (Abb. 4-2 d), in denen die Einzelzellen sehr dicht gepackt vorlagen.

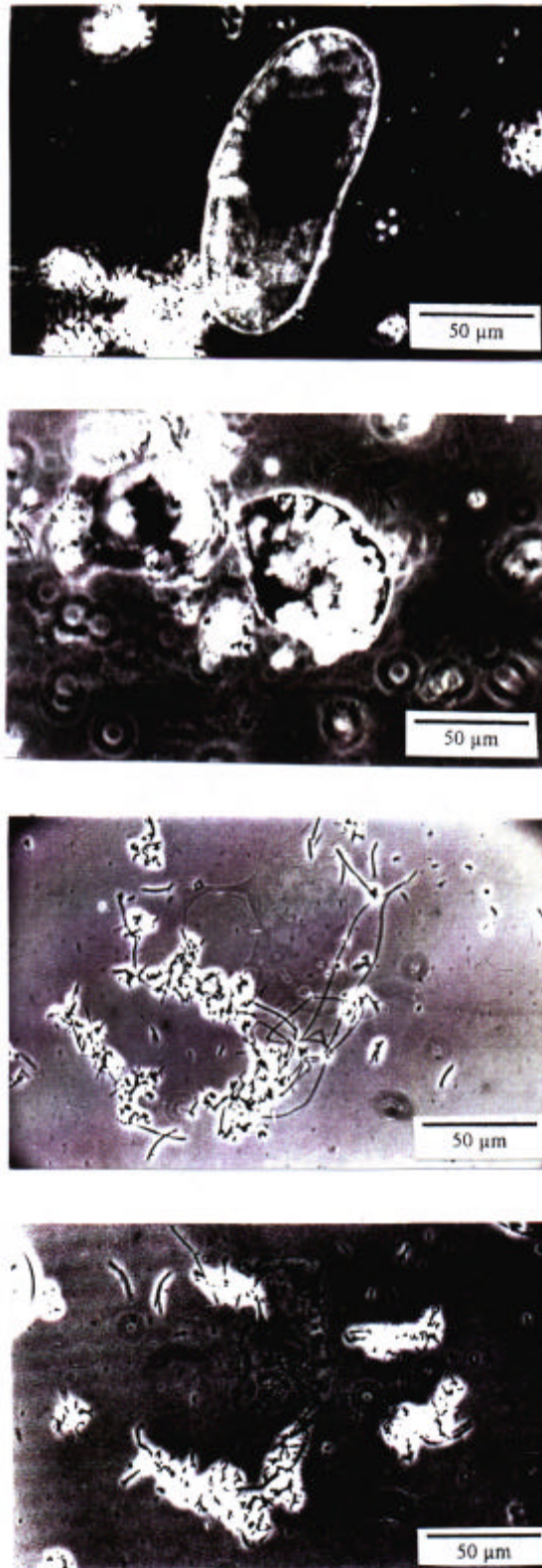


Abb. 4-2: Veränderungen des Schlammes während des Dauerversuchs

a - d: lichtmikroskopische Aufnahmen, Phasenkontrast

a) Kalkpartikel mit ersten Bruchstücken

b) Kalkbruchstücke

c) lockeres Agglomerat

d) stabilisiertes Agglomerat

Eine wichtige Rolle bei der Ausbildung stabilisierter Agglomerate spielte die Zunahme an wenig scherempfindlichen, extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) und die verstärkte Einlagerung kleinerer Kalkpartikel in die EPS-Matrix. Calcium-Ionen bilden mit freien Säuregruppen von Polymeren (hier EPS) Salzbrücken aus, was zu einer Stabilisierung der Agglomerate führt (Costerton et al. 1978, Rose 1984). Die langgestreckte Form (Nadelform) der stabilisierten Agglomerate kann sich zudem besser den Strömungsverhältnissen und damit der Beanspruchung im Hydrozyklon anpassen als die Kugelform bei Versuchsbeginn.

Auf den großen Kalkpartikeln wurde kaum Bewuchs beobachtet, was auf eine Abscherung der Biomasse durch den Hydrozyklon schließen läßt. Diese Vermutung bestätigte sich durch die Zunahme an freien Zellen, Bruchstücken von Zellketten und kleineren Biomasseagglomeraten im Anaerobschlamm. Bei geringer mechanischer Beanspruchung stellt Kalk eine gute Aufwuchsfläche für Mikroorganismen (Jördening 1987, Krekeler 1991) dar.

Während des Dauerversuchs änderte sich weder das Lipidfettsäure- noch das Polyaminmuster (Marschall, 1997). Die Artenzusammensetzung der Agglomerate hat sich demnach weder qualitativ noch quantitativ verändert. Es ist davon auszugehen, daß sich in den stabilisierten Agglomeraten keine anderen, neuen Organismen durchgesetzt haben, sondern sich die vorhandenen Mikroorganismen morphologisch den veränderten Bedingungen angepaßt haben.

Aufgrund der im Hydrozyklon wirkenden Kräfte änderte sich die Struktur der Agglomerate, jedoch nicht deren mikrobiologische Zusammensetzung. Große, starre Partikel mit Kalk als Trägermaterial konnten sich nicht ausbilden bzw. wurden zerstört. Es entstanden durch die vermehrte Bildung von EPS flexible und durch Einlagerung von Kalkteilchen in die EPS-Matrix stabilisierte Bakterienagglomerate. Diese nadelförmigen Agglomerate konnten sich der mechanischen Beanspruchung des Hydrozyklons besser anpassen als die ursprünglichen kugelförmigen Agglomerate.

#### **4.1.2      Einfluß des Hydrozyklons auf die Aktivität und Abbauleistung**

Der Einfluß des Hydrozyklons auf die Aktivität der ihn passierenden Mikroorganismen ist für einen industriellen Einsatz von elementarer Bedeutung, da die Leistung des Methanreaktors im wesentlichen von der Aktivität der Mikroorganismen abhängt.

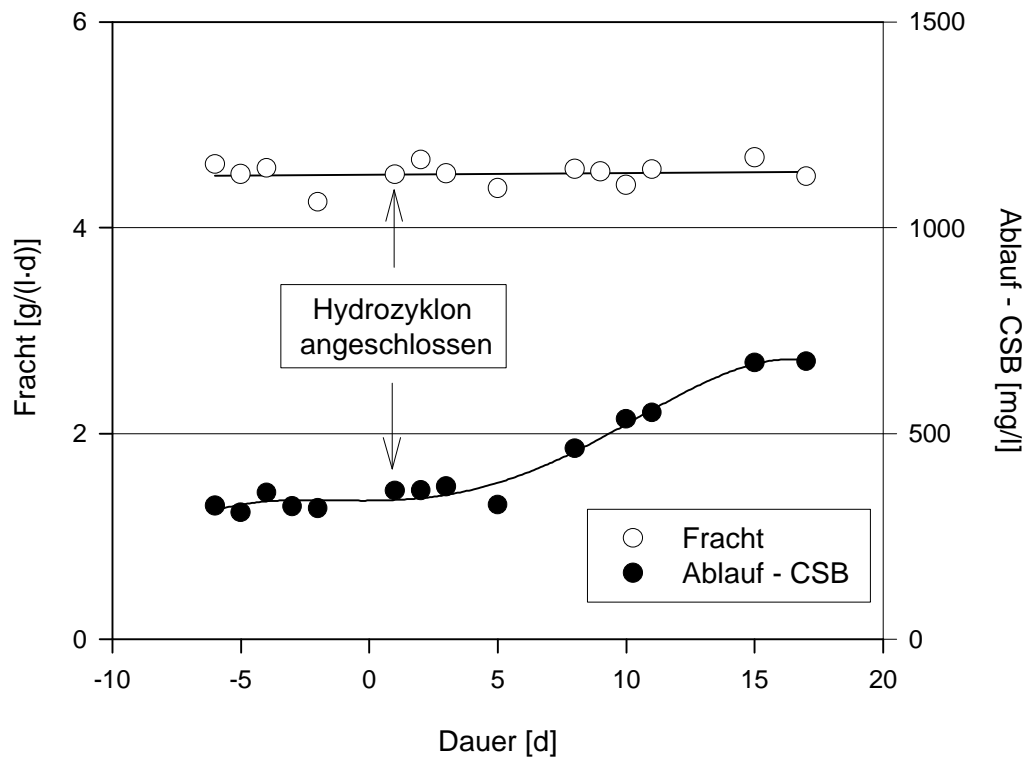


Abb. 4-3: CSB-Fracht und CSB-Konzentration im Ablauf während des Hydrozyklon-Dauerbetriebs

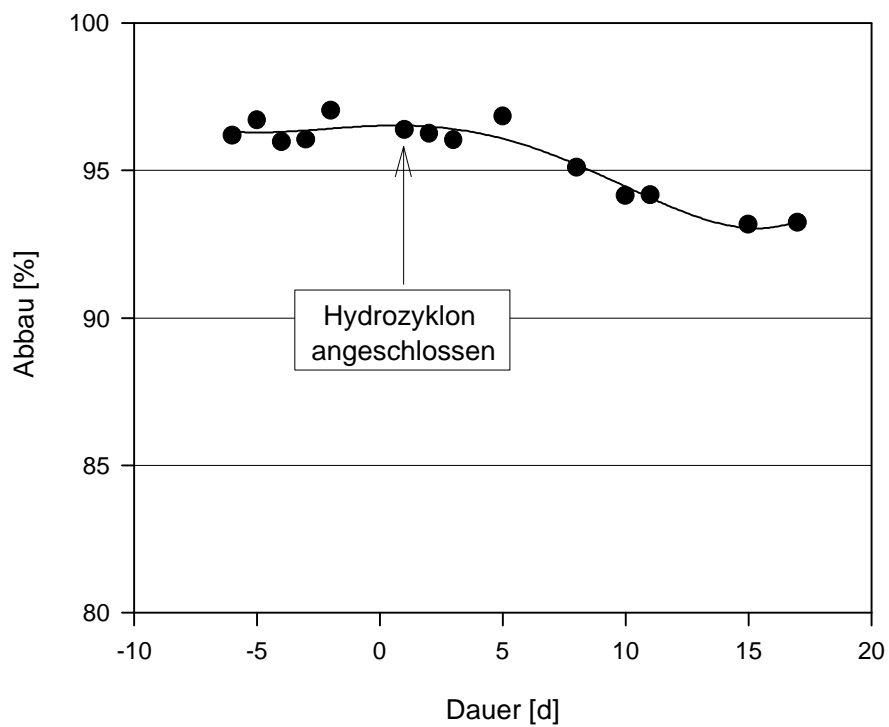


Abb. 4-4: CSB-Abbaugrad während des Hydrozyklon-Dauerbetriebs

Vor dem Anschluß des Hydrozyklons lagen konstante Betriebsbedingungen und konstante Ablaufkonzentrationen vor (vgl. Kap. 4.1). Nach Inbetriebnahme des Hydrozyklons (Tag 1) stieg bei weiterhin konstanter Fracht der Ablauf-CSB bis zum 17. Betriebstag etwa auf das Doppelte seines Anfangswertes an (Abb. 4-3). Bezogen auf die Zulaufkonzentration von 9,5 g/l CSB war der Anstieg der Ablaufkonzentration jedoch gering. Der Abbaugrad nahm daher während des Hydrozyklon-Dauerbetriebs nur geringfügig von 96% auf 93% ab (Abb. 4-4).

Genauere Untersuchungen der Zusammensetzung des Ablaufs zeigten, daß die Zunahme des Ablauf-CSB bei konstanter Zulaufkonzentration und -zusammensetzung ausschließlich auf einen Anstieg der Propionsäurekonzentration im Ablauf zurückzuführen war. Der Propionsäureabbau verringerte sich von 97 % vor Anschluß des Hydrozyklons auf 85 % am Versuchsende.

Zusätzlich zur Bestimmung der Abbauleistung des Methanreaktors erfolgte mittels Batchversuchen die kinetische Charakterisierung der am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismen, jeweils separat für Milch-, Essig-, Propion- und Buttersäure (Abb. 4-5, Abb. 4-6). Die verschiedenen Mikroorganismen reagierten unterschiedlich auf die durch den Hydrozyklon verursachten Scher- und Trägheitskräfte. Während die spezifische, d. h. die auf den organischen Trockensubstanzgehalt bezogene Abbaugeschwindigkeit für Essig-, Butter- und Propionsäure abnahm, stieg die spezifische Abbaugeschwindigkeit für Milchsäure an.

Der Propionsäureabbau wurde vom Hydrozyklon am stärksten beeinflusst, was aufgrund der Zunahme der Propionsäurekonzentration im Reaktorablauf zu erwarten war. Das Ergebnis korreliert mit Erfahrungen aus dem technischen Betrieb von Anaerobanlagen. Auch dort ist bei plötzlichen Milieuänderungen eine Abnahme der Propionsäureaktivität zu beobachten. Allgemein reagieren von allen säureabbauenden Bakterien diejenigen, die für den Propionsäureabbau verantwortlich sind, am empfindlichsten auf Störungen des Systems.

Der Einfluß des Hydrozyklons auf die Aktivität der Mikroorganismen war in der ersten Woche am größten. Nach dieser Adaptionsphase, in der auch die Agglomerate - wie schon gezeigt (Abb 4-2 c - d) - eine kompaktere Struktur entwickelten, konnten keine weiteren, fortschreitenden negativen Effekte auf die Aktivität festgestellt werden. Die Abbaugeschwindigkeiten für Essig- und Buttersäure bleiben nach dem 6. Tag konstant, die für Propionsäure stieg wieder an, ohne jedoch bis zum Versuchsende wieder die Anfangsgeschwindigkeit zu erreichen.



Die spezifische Abbaugeschwindigkeit für Milchsäure nahm im Gegensatz zu den anderen Geschwindigkeiten während des Hydrozyklonbetriebs stetig zu. Diese Zunahme hatte jedoch keinen Einfluß auf die Gesamtaktivität der Biomasse im Reaktor, da der Anteil der Milchsäure am Zulauf-CSB nur etwa 1 % betrug (Tab. 4-1). Auch der Anteil von Propionsäure am Zulauf-CSB war mit 14 % deutlich geringer als der von Essig- und Buttersäure mit jeweils über 30 % (Tab. 4-1). Die Änderung der Abbaugeschwindigkeit von Propionsäure wirkte sich daher deutlich geringer auf die Gesamtaktivität aus als die Änderung der Abbaugeschwindigkeit für eine der beiden anderen Säuren.

Die über die Einzelkinetiken bestimmten Aktivitätsverluste waren stets höher als der über die Reaktorleistung ermittelte tatsächliche Aktivitätsverlust. Dies spricht für stabilisierende Wechselwirkungen beim gleichzeitigen Abbau mehrerer Säuren im Reaktor.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Hydrozyklon zwar eine Zerteilung der Agglomerate bis zu einem gewissen Grenzwert bewirkte, die Aktivität der am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismen und die daraus resultierende Abbauleistung des Methanreaktors aber nur geringfügig beeinträchtigt wurde. Dies korreliert mit Ergebnissen von Thiele et. al (1988), die bei einer physikalischen Zerteilung von Agglomeraten anaerober Bakterien in 10 - 20 µm große Fragmente keine Veränderung der Umsatzraten feststellten.

Durch die Zerteilung wurde keine Störung der syntrophen Wechselwirkungen bewirkt. Die Agglomerate waren noch groß genug um gleichzeitig acetogene und methanogene Mikroorganismen zu beherbergen und einen Interspezies-Hydrogen-Transfer zu ermöglichen.

Bezieht man die in diesem Kapitel ermittelten Ergebnisse auf einen möglichen industriellen Einsatz, so ist zu beachten, daß bei großtechnischen Anlagen die Umwälzrate des Reaktorinhalts durch den Hydrozyklon um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sein wird als bei der hier eingesetzten Pilotanlage. Der gesamte Reaktorinhalt wurde während des Dauerversuchs in 8,6 Minuten einmal umgewälzt. In einer großtechnischen Anlage würde die Dauer einer Umwälzung im Bereich mehrerer Tage liegen. Die deutlich geringere Umwälzrate bedeutet einerseits, daß die Mikroorganismen sehr viel seltener den Hydrozyklon passieren und somit in geringerem Ausmaß den dort wirkenden Kräften ausgesetzt sind. Andererseits verlängert sich auch die "Regenerationszeit" zwischen zwei Hydrozyklondurchläufen um mehrere Zehnerpotenzen.

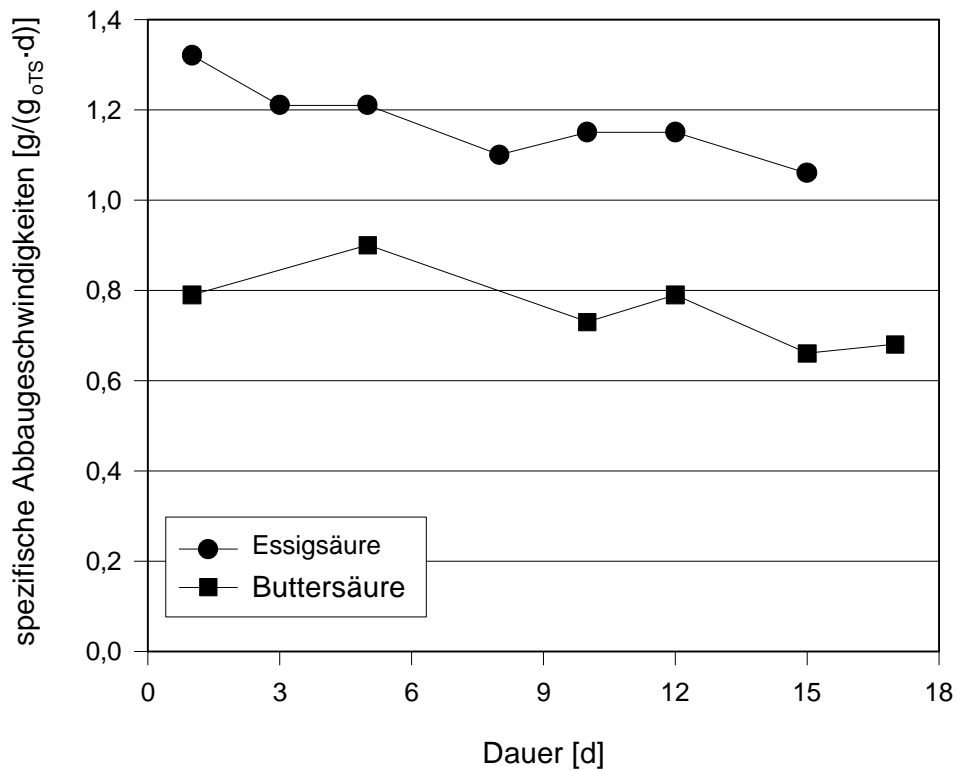


Abb. 4-5: spezifische Abbaugeschwindigkeit von Essig- und Buttersäure während des Hydrozyklon-Dauerbetriebs

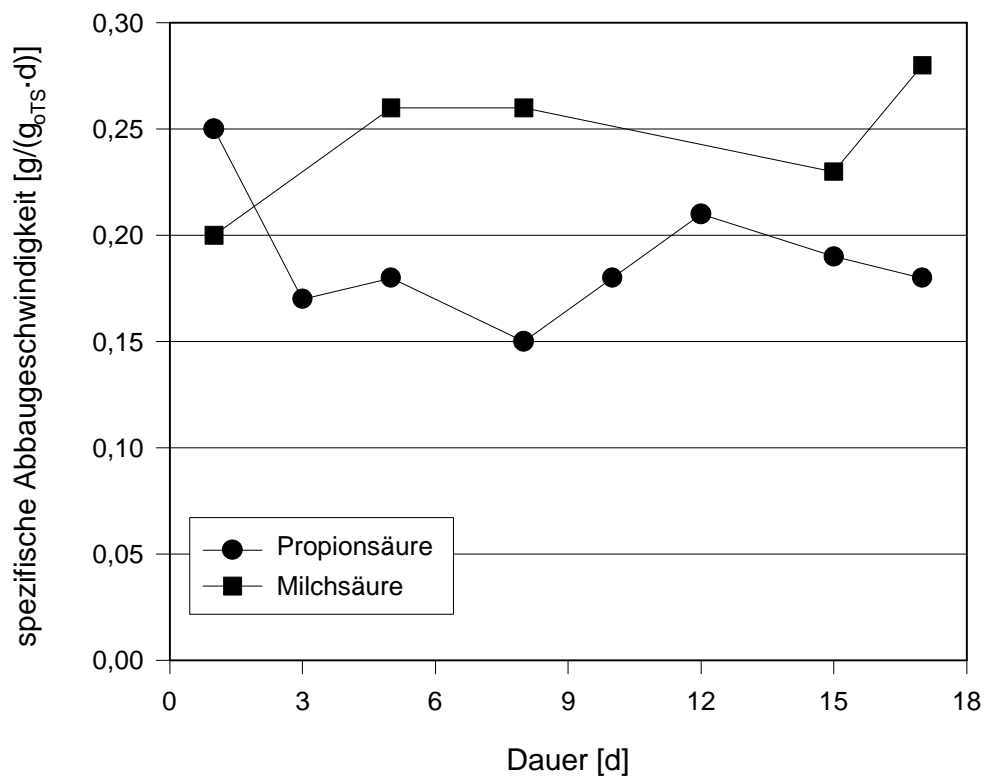


Abb. 4-6: spezifische Abbaugeschwindigkeit von Propion- und Milchsäure während des Hydrozyklon-Dauerbetriebs

Unter den gegenüber einem großtechnischen Einsatz extremen Bedingungen des durchgeführten Dauerversuchs sanken der CSB-Abbaugrad und die Abbau-geschwindigkeiten der einzelnen Säuren nur geringfügig. Bei einem industriellen Einsatz wird daher der anaerobe Abbauprozess durch den Einsatz eines Hydrozyklons nicht beeinträchtigt werden. Selbst bei einer Stufenschaltung von mehreren Hydrozyklonen, bei der sich die Anzahl der Hydrozyklondurchläufe erhöht, die "Regenerationszeit" aber gleich bleibt, wird die Beanspruchung der Bakterien bei weitem nicht so groß ausfallen, wie in dem hier durchgeführten Versuch. Auch bei einer solchen Hydrozyklonstufenschaltung ist demnach mit einer Beeinträchtigung des Säureabbaus im Anaerobreaktor nicht zu rechnen.

#### **4.2 Fraktionierungsversuche mit dem Hydrozyklon: Untersuchung der Aktivität verschiedener Fraktionen des Anaerob-schlamm**

Mit den gewöhnlich in Zuckerfabriken eingesetzten Abscheidevorrichtungen wie Sedimentationsbecken und Lamellenklärer können Feststoffe nur unspezifisch von der Flüssigkeit abgeschieden werden. Folglich werden durch die Abtrennung und Rückführung nicht nur Biomasse sondern auch anorganische Feststoffe im Reaktor angereichert. In den Anaerobreaktoren von Zuckerfabriken stellt die Anreicherung anorganischer Feststoffe aufgrund prozeßbedingter Ausfällung von Kalk im Reaktor ein Problem dar. Dadurch kann es zu einer Überlastung der Abscheidevorrichtungen kommen, der Austrag von Biomasse und schwerwiegende Prozeßstörungen in der nachgeschalteten aeroben Belebungsstufe sind die Folge (Frenzel, 1993). Große Kalkpartikel können sich in Totzonen am Reaktorboden und der unteren Reaktorwand (Redwanz, 1985) absetzen, und so das Reaktorvolumen verringern. Ein hoher Kalkgehalt im Schlamm kann besonders bei Reaktoren mit Gasumwälzung zu Problemen beim Anfahren des Reaktors führen. Aufgrund der vielfältigen Schwierigkeiten bei der unspezifischen Rückführung wäre es sinnvoll, nicht den gesamten Anaerobschlamm zu konzentrieren, sondern anorganische Feststoffe aus dem System zu entfernen und nur Biomasse zu konzentrieren und rückzuführen.

Hierzu wurde untersucht, ob es im Anaerobschlamm Fraktionen unterschiedlicher Aktivität gibt. Dazu wurden mit einer einstufigen und einer zweistufigen Hydrozyklonanlage sowie mit einem modifizierten Hydrozyklon Anaerobschlämme aus Reaktoren im Pilot- und industriellen Maßstab fraktioniert, d. h. die Agglomerate wurden aufgrund unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeiten in mehrere Schlammfraktionen aufgeteilt.

#### **4.2.1 Fraktionierung mit einer einstufigen Hydrozyklonanlage**

Bei der Fraktionierung mit der einstufigen Hydrozyklonanlage ließ sich folgendes Abscheideverhalten beobachten: Die größeren, kompakten und spezifisch schwereren Partikel wurden im Unterlauf abgeschieden, kleinere, lockere Agglomerate mit geringerer Dichte verließen den Hydrozyklon durch den Oberlauf. Durch verschiedene Hydrozykloneinstellungen wurde der Trennschnitt zwischen den Fraktionen verschoben. Dabei zeigten mikroskopische Untersuchungen<sup>9</sup> und Partikelgrößenanalysen mittels Laserbeugungsspektroskopie<sup>10</sup>, daß bei konstanter Hydrozyklongeometrie und konstantem Eintrittsvolumenstrom mit abnehmendem Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  mehr kleinere und mittlere sowie lockerere Partikel im Unterlauf abgeschieden wurden und daß es bei steigendem Volumenstromverhältnis zu einer stärkeren Konzentrierung von Trockenmasse (TS), anorganischer (aTS) und organischer (oTS) Trockenmasse im Unterlauf kam. Sowohl die TS als auch die aTS und oTS waren im Unterlauf bei allen Volumenstromverhältnissen stets größer als im Oberlauf (Abb. 4-7, Abb. 4-9). Die anorganische Trockenmasse, die im wesentlichen aus Kalk bestand, wurde im Unterlauf stärker konzentriert als die organische Trockenmasse, was zu einer Erniedrigung des oTS/TS-Verhältnis mit steigendem Volumenstromverhältnissen  $V_o/V_e$  führte. Die Ergebnisse galten für alle Anaerobschlämme der untersuchten Methanreaktoren. Je nach Zusammensetzung des Schlamms variierten die Konzentrierungsfaktoren der unterschiedlichen Trockenmassen (Bohnet et al. 1997).

##### **4.2.1.1 Fraktionierung mit dem Hydrozyklon am Methanreaktor der Pilotanlage**

Der Schlamm des Methanreaktors der Pilotanlage setzte sich bei einer mittleren Trockenmasse von 14,1 g/l aus 8,8 g/l anorganischen und 5,3 g/l organischen Bestandteilen zusammen. Das Verhältnis von organischer Trockenmasse zur Gesamttrockenmasse war mit 0,38 im Vergleich mit anderen Schlämmen recht hoch. Ursache war eine geringe Kalkausfällung im Pilotreaktor aufgrund niedriger Calciumkonzentrationen im Zulauf. Der oTS-Gehalt lag in der für Methanreaktoren üblichen Größe.

Die Größe der Partikel betrug zwischen 15 und 50 µm. Zum Teil war Kalk in den Agglomeraten eingelagert, es traten aber auch viele unbewachsene Kalkpartikel

---

<sup>9</sup>Bohnet et al. 1997. Diese Untersuchungen wurden von Teilprojekt 2c (Marschall, Näveke) durchgeführt.

<sup>10</sup>Bohnet et al. 1997. Diese Untersuchungen wurden von Teilprojekt 2a (Müller, Bohnet) durchgeführt.

auf. Größere Partikel und schwere, unbewachsene Kalkpartikel wurden hauptsächlich über den Unterlauf abgeschieden.

Bei der Fraktionierung mit dem Hydrozyklon wurde bei einem Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 1,0 \text{ m}^3/\text{h}$  das Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  zwischen 0,3 und 0,8 variiert. Die Trockensubstanz konnte im untersuchten Meßbereich maximal um das 2,6-fache, die anorganischen Bestandteile sogar um maximal das 3,8-fache im Unterlauf konzentriert werden. Für die organischen Bestandteile wurde dagegen nur eine sehr geringe Konzentrierung im Unterlauf beobachtet (Abb. 4-7). Im Oberlauf wurden TS und aTS auf minimal 46,7 % bzw. 22,5 % des Einlaufswerts abgereichert. Die oTS wurde dagegen nur auf minimal 93,9 % des Einlaufswerts verringert. Eine signifikante Auftrennung wurde demnach für die gesamte Trockensubstanz der Suspension und deren anorganischen Bestandteile erreicht, nicht aber für organischen Bestandteile.

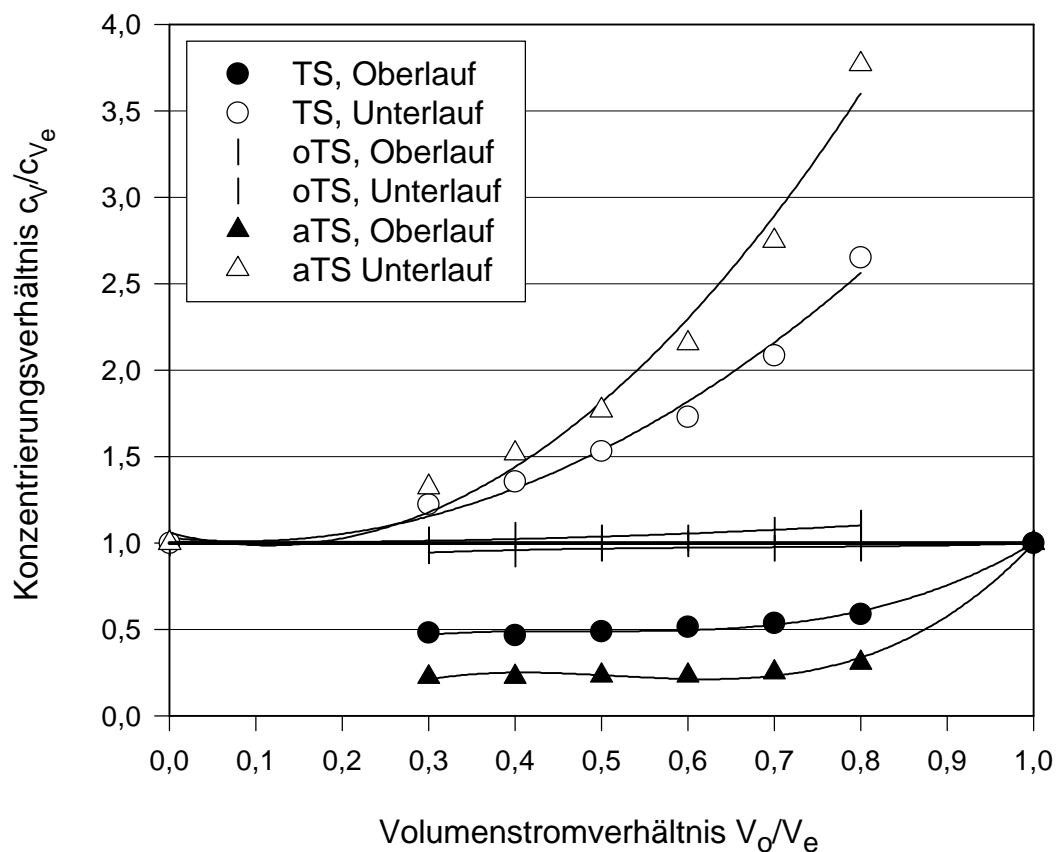


Abb. 4-7: Einfluß des Volumenstromverhältnisses  $V_o/V_e$  auf die Konzentrierungsverhältnisse des Anaerobschlammes aus der Pilotanlage, einstufige Hydrozyklonanlage, Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 1,0 \text{ m}^3$

Hinsichtlich der auf Ober- und Unterlauf verteilten Morphotypen von Mikroorganismen konnten bei licht-, fluoreszenz- und sekundärelektronenmikroskopischen Untersuchungen keine Unterschiede festgestellt werden. Die unterschiedlichen Mikroorganismen traten in allen Fraktionen in gleichen Verhältnissen auf. Vorherrschend waren lange Zellketten mit der für *Methanosaeta* typischen Form (Marschall, 1997).

Mit den Fraktionierungsversuchen sollte insbesondere geklärt werden, ob sich mit dem Hydrozyklon Fraktionen unterschiedlicher Aktivität erzeugen lassen. Dazu wurde die Abbaugeschwindigkeit von Essigsäure als der Hauptkomponente des anaeroben Abbaus für unterschiedliche, mit dem Hydrozyklon bei verschiedenen Einstellungen (Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  zwischen 0,3 und 0,8) erzeugten, Fraktionen ermittelt.

Die volumenbezogene Abbaugeschwindigkeit für Essigsäure war bei allen Hydrozykloneinstellungen im Oberlauf deutlich (20 % - 30 %) höher als im Unterlauf. Die Abbaugeschwindigkeit im Einlauf lag immer zwischen der des Ober- und Unterlaufs.

Die Biomassekonzentration war durch den, wenn auch geringen, Konzentrierungseffekt (s. o.) des Hydrozyklons im Unterlauf stets höher als im Oberlauf. Um dies auszugleichen wurde die auf die organische Trockensubstanz bezogene, spezifische Abbaugeschwindigkeit ermittelt. Da die Fraktionen für bestimmte Volumenstromverhältnisse zu unterschiedlichen Zeiten erzeugt wurden, variierte die spezifische Aktivität des Einlaufs leicht. Um die einzelnen Fraktionen miteinander vergleichen zu können, wurden die für Ober- und Unterlauf ermittelten spezifischen Abbaugeschwindigkeiten jeweils auf die dazugehörige spezifische Abbaugeschwindigkeit des Einlaufs bezogen und so normiert.

Die spezifische Abbaugeschwindigkeit für Essigsäure war für den Oberlauf bei allen untersuchten Hydrozykloneinstellungen ( $V_o/V_e$  zwischen 0,3 und 0,8) größer als die spezifische Abbaugeschwindigkeit im Einlauf. Die spezifische Abbaugeschwindigkeit im Unterlauf lag immer darunter (Abb. 4-8). Bei einem Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e = 0,0$  wird der gesamte Volumenstrom durch den Unterlauf geführt. Die spezifische Abbaugeschwindigkeit des Unterlaufs entspricht dann der des Einlaufs und die normierte spezifische Abbaugeschwindigkeit ist somit gleich eins. Entsprechendes gilt bei einem Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e = 1,0$  für den Oberlauf. Mit zunehmendem Volumenstromverhältnis nahm sowohl die spezifische Abbaugeschwindigkeit im Oberlauf als auch die im Unterlauf ab. Der

Aktivitätsunterschied zwischen der Ober- und Unterlauffraktion blieb nahezu konstant.

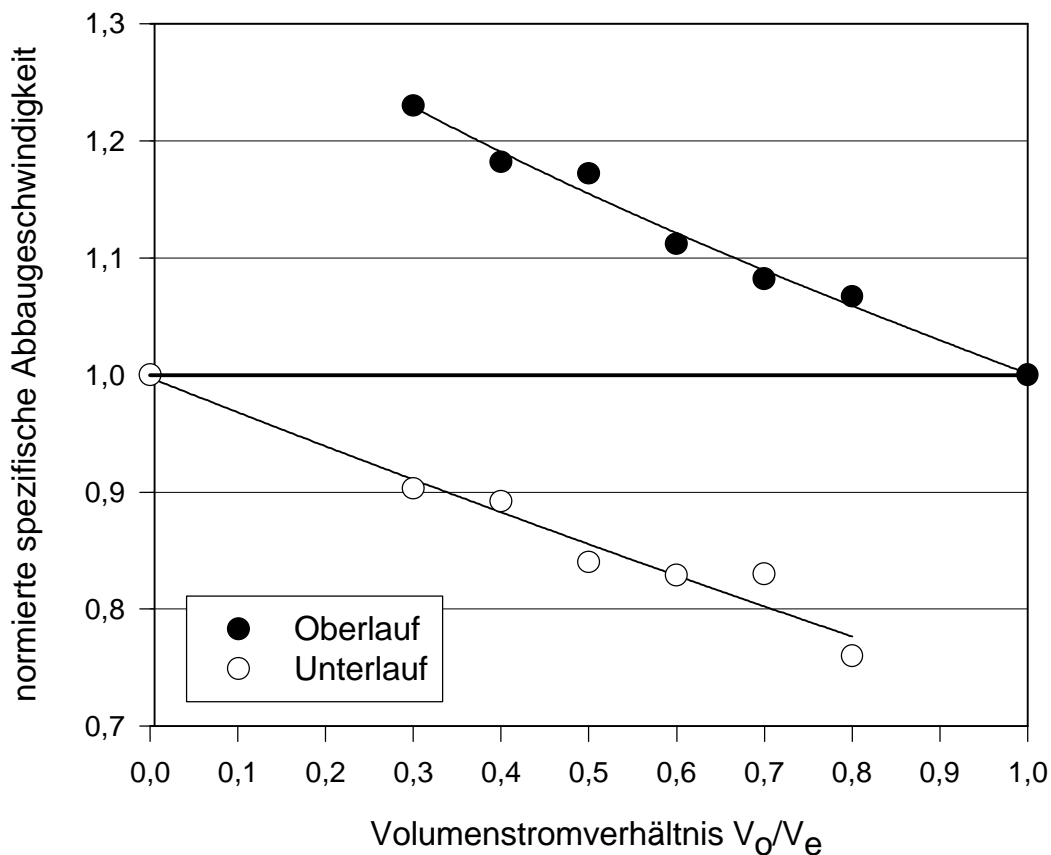


Abb. 4-8: Normierte spezifische Abbaugeschwindigkeit für Essigsäure von fraktioniertem Anaerobschlamm der Pilotanlage, einstufige Hydrozyklonanlage, Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 1,0 \text{ m}^3/\text{h}$

Mit dem Hydrozyklon ließen sich Fraktionen mit deutlich unterschiedlicher Aktivität erzeugen. Die Partikel mit geringerer Sinkgeschwindigkeit, die über den Oberlauf abgeschieden wurden, wiesen eine höhere Aktivität auf als solche Partikel, die aufgrund ihrer höheren Sinkgeschwindigkeit über den Unterlauf abgeschieden wurden.

#### 4.2.1.2 Fraktionierung mit dem Hydrozyklon am Methanreaktor der Zuckerfabrik ZF 1

Die an der Pilotanlage erzielten Ergebnisse wurden anschließend am technischen Methanreaktor der Zuckerfabrik ZF 1 überprüft. Der im Vergleich zur Pilotanlage zwanzigtausendfach größere technische Reaktor hatte aufgrund des Verhältnisses

von Reaktorvolumen zu den für den Hydrozyklon erforderlichen Eintrittsvolumenströmen für die Fraktionierung große Vorteile. Zum einen konnte in kürzerer Zeit eine größere Anzahl von Fraktionen erzeugt werden, zum anderen hatte die Fraktionierung keinen Einfluß auf den Reaktorinhalt.

Der Schlamm des Methanreaktors der Zuckerfabrik ZF 1 setzte sich bei einer mittleren Trockenmasse von 30,2 g/l aus 26,3 g/l anorganischen und 3,9 g/l organischen Bestandteilen zusammen. Der Kalkgehalt lag damit um den Faktor 3 über dem des Pilotreaktors, der Gehalt an Biomasse lag dagegen etwas unter dem der Pilotanlage. Das oTS/TS-Verhältnis lag bei 0,13.

Die durchschnittliche Agglomeratgröße war deutlich höher als im Pilotreaktor. Es gab vor allem weitaus mehr große Bakterienagglomerate. Unbewachsene Kalkteilchen traten kaum auf. Kalk war fast ausschließlich in Form kleiner Partikel in Bakterienagglomeraten eingelagert. In den Bakterienagglomeraten wurde verglichen mit dem Pilotreaktor daher ein deutlich höherer Kalkanteil ermittelt.

Bei den Fraktionierungsversuchen betrug der Eintrittsvolumenstrom  $V_e$  des Hydrozyklons 1,5 m<sup>3</sup>/h. Das Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  wurde zwischen 0,4 und 0,8 variiert. Dabei wurde ein den Untersuchungen am Pilotreaktor ähnliches Abscheideverhalten beobachtet. Die Trockensubstanz wurde maximal um das 4,2-fache, die anorganischen Bestandteile um maximal das 4,6-fache und die organischen Bestandteile um das 1,9-fache im Unterlauf konzentriert (Abb. 4-9). Im Oberlauf wurden TS, aTS und oTS auf minimal 16,5 %, 8,7 % bzw. 75,6 % des Einlaufwerts abgereichert. Es wurde allgemein eine bessere Auftrennung als an der Pilotanlage erreicht. Die Konzentrierungskurven für Trockensubstanz und anorganische Trockensubstanz liegen eng beieinander. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Trockensubstanz aus 87 % anorganischen und nur 13 % organischen Anteilen besteht. Aufgrund des im Vergleich zum Pilotreaktor hohen Kalkanteils in den Bakterienagglomeraten und der damit verbundenen höheren mittleren Dichte der Bakterienagglomerate wurde auch die organische Trockensubstanz deutlich stärker im Unterlauf konzentriert als bei den Versuchen am Pilotreaktor. Der Anteil organischer Bestandteile im Oberlauf war im untersuchten Meßbereich mit minimal 75,6 % des Einlaufwerts allerdings auch hier noch recht hoch.



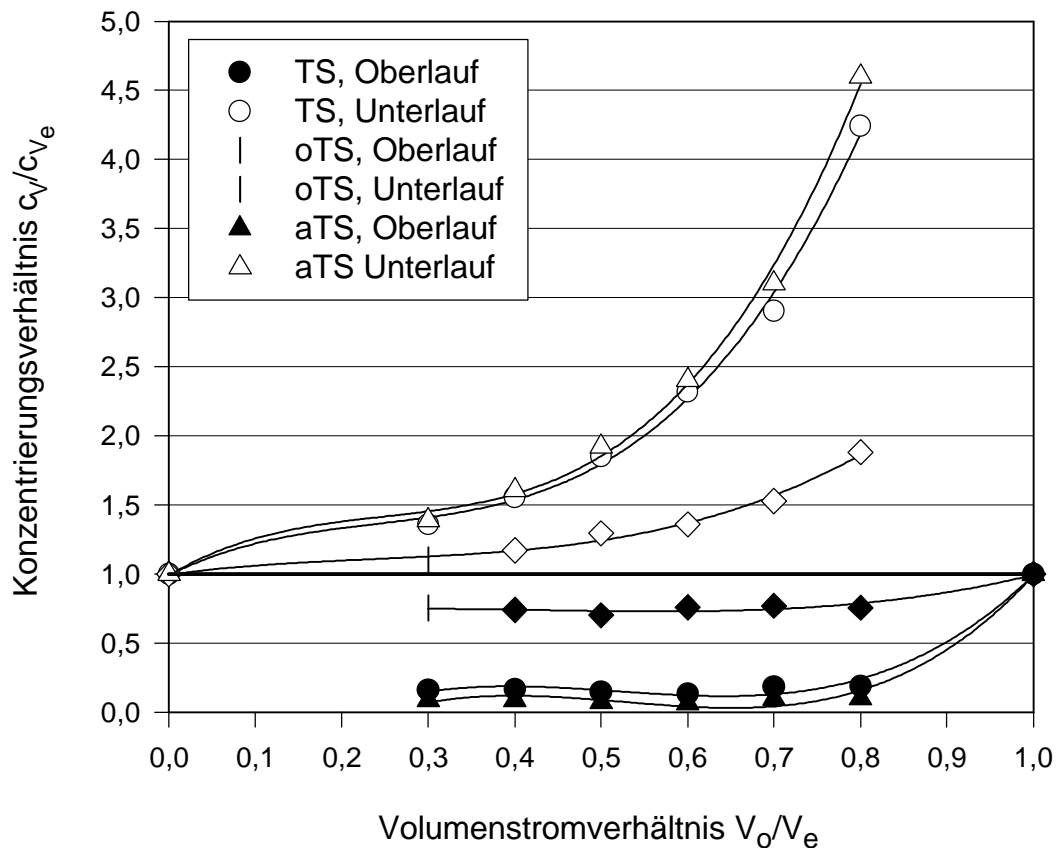


Abb. 4-9: Einfluß des Volumenstromverhältnisses  $V_o/V_e$  auf die Konzentrierungsverhältnisse des Anaerobschlammes aus dem Methanreaktor der Zuckerfabrik ZF 1, einstufige Hydrozyklonanlage, Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$

Hinsichtlich der auf Ober- und Unterlauf verteilten Morphotypen von Mikroorganismen konnten wie bei den Fraktionierungsversuchen am Pilotreaktor bei licht-, fluoreszenz- und sekundärelektronenmikroskopischen Untersuchungen keine Unterschiede festgestellt werden. Vorherrschend waren auch hier lange Zellketten mit der für *Methanosaeta* typischen Form (Bohnet et al. 1997).

Die volumenbezogenen Abbaugeschwindigkeiten von Essigsäure für die bei verschiedenen Volumenstromverhältnissen  $V_o/V_e$  zwischen 0,4 und 0,7 erzeugten Unter- und Oberlauffractionen zeigten nur geringe Unterschiede. Bei einem Volumenstromverhältnis von 0,8 war dagegen der Unterlauf um 47 % deutlich aktiver als die Oberlauffraction, enthielt aber auch die höchste Konzentration an organischer Trockensubstanz aller untersuchten Fraktionen.

Für die auf Biomasse bezogene, spezifische Abbaugeschwindigkeit für Essigsäure wurde der gleiche Verlauf ermittelt wie am Pilotreaktor (Abb. 4-30). Der Oberlauf zeigte immer die deutlich höhere spezifische Aktivität. Der mittlere spezifische Aktivitätsunterschied zwischen Ober- und Unterlauf war dabei fast doppelt so hoch wie für den Schlamm des Pilotreaktors. Die bessere Auftrennung der Aktivität in Ober- und Unterlauffraktion ist zum einen auf den höheren Eintrittsvolumenstrom des Hydrozyklons und zum anderen auf den größeren Kalkgehalt im Anaerobschlamm zurückzuführen.

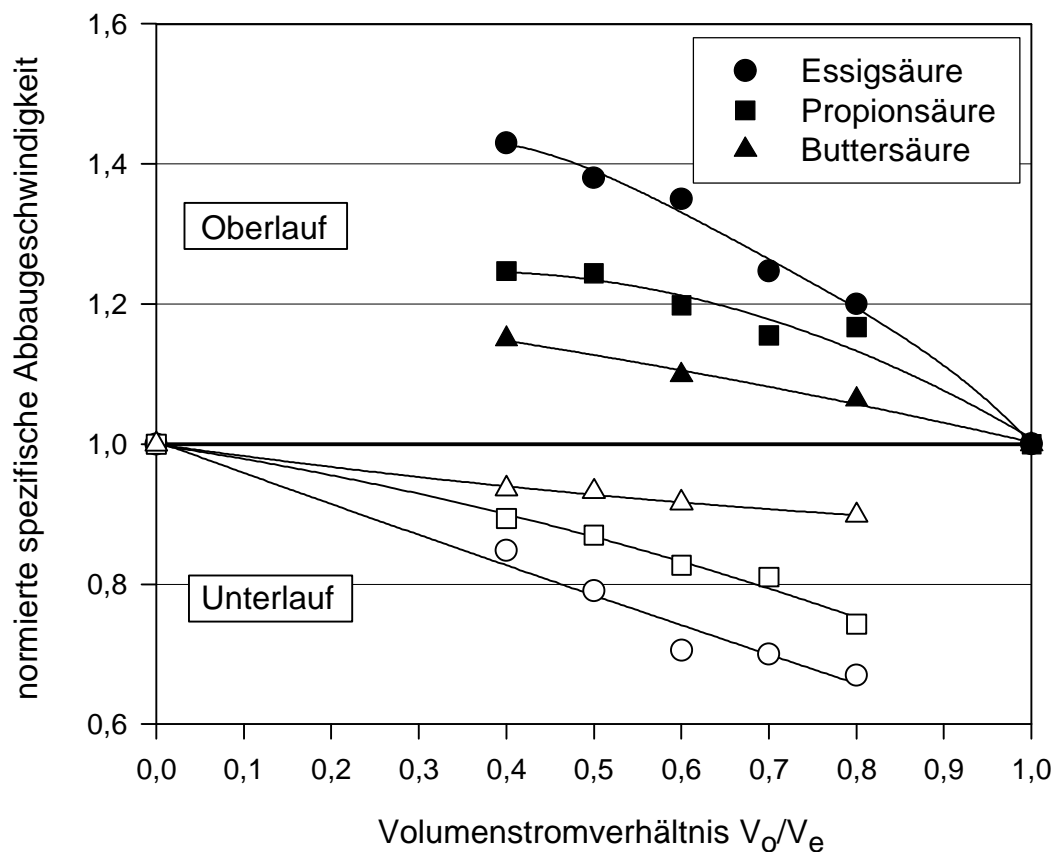


Abb. 4-10: Normierte spezifische Abbaugeschwindigkeit für Essig-, Propion- und Buttersäure von fraktioniertem Anaerobschlamm der Zuckerfabrik ZF 1, einstufige Hydrozyklonanlage, Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$

Neben der Aktivität methanogener Mikroorganismen wurde die acetogener Bakterien untersucht. Auch für den Abbau von Propion- und Buttersäure wurde bei allen untersuchten Fraktionierungen eine höhere spezifische Aktivität im Oberlauf als im Unterlauf bestimmt. Der mittlere spezifische Aktivitätsunterschied für den Abbau von Propionsäure war dabei etwas geringer als der für den Essigsäureabbau, aber höher als der für den Buttersäureabbau.

Sowohl für methanogene als auch für acetogene Bakterien wurde eine Abhängigkeit der Aktivität der Bakterienagglomerate von deren Sinkgeschwindigkeit festgestellt. Mit zunehmender Sinkgeschwindigkeit der Agglomerate nahm die spezifische Aktivität ab.

#### **4.2.2 Fraktionierung mit einer zweistufigen Hydrozyklonanlage**

Die Untersuchungen mit der einstufigen Hydrozyklonanlage hatten gezeigt, daß über den Unterlaufvolumenstrom der Großteil der anorganischen Feststoffe abgetrennt und konzentriert werden kann. Bei der Fraktionierung mit der zweistufigen Hydrozyklonanlage wurde der überwiegend von anorganischen Feststoffen befreite Oberlaufvolumenstrom des ersten Zyklons in den zweiten Zyklon geleitet. Dort sollte die Biomasse den Zyklon über den Unterlauf konzentriert verlassen. Es wurde eine möglichst hohe Konzentrierung angestrebt, da diese Fraktion im technischen Einsatz dem Methanreaktor wieder zugeführt werden und zu einer Erhöhung der Biomassekonzentration führen soll. Die stark kalkhaltige Unterlauffraktion des ersten Zyklons wird dagegen verworfen.

Der zu fraktionierende Schlamm des Methanreaktors der Zuckerfabrik ZF 2 setzte sich bei einer mittleren Trockenmasse von 34,9 g/l aus 29,3 g/l anorganischen und 5,6 g/l organischen Bestandteilen zusammen (oTS/TS –Verhältnis: 0,16). Auch bei diesem Anaerobschlamm waren viele kleinere Kalkpartikel in die Bakterienagglomerate eingelagert, so daß die Agglomerate aufgrund der höheren Dichte besser im Unterlauf abgeschieden werden konnten. Die Zusammensetzung des Schlammes ähnelte der des Schlammes aus dem Methanreaktor der Zuckerfabrik ZF 1.

Bei der Fraktionierung mit der zweistufigen Hydrozyklonanlage wurde bei einem konstanten Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 2,0 \text{ m}^3/\text{h}$  das Volumstromverhältnis  $V_o/V_e$  im ersten Hydrozyklon zwischen 0,8; 0,85 und 0,9 variiert. Das Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  im zweiten Hydrozyklon betrug bei allen Untersuchungen 0,8. Es wurde nur der Bereich untersucht, in dem, wie die Versuche mit der einstufigen Anlage gezeigt hatten, die höchsten Konzentrierungsfaktoren für die anorganische Trockensubstanz erzielt werden konnten, um bereits mit dem ersten Hydrozyklon möglichst viel Kalk auszuschleusen.

Größere, kompakte und spezifisch schwerere Partikel wurden im Unterlauf abgeschieden, während kleinere, lockere Agglomerate mit geringerer Dichte den ersten Hydrozyklon durch den Oberlauf verließen. Wie bei der Fraktionierung mit der einstufigen Hydrozyklonanlage waren sowohl Trockenmasse als auch die

anorganische und organische Trockenmasse im ersten Unterlauf stets größer als im Oberlauf. Das Verhältnis von organischer Trockenmasse zu Trockenmasse war dagegen stets kleiner. Bei einem Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e = 0,8$  wurden TS, aTS und oTS um das 3,5-; 3,8- bzw. um das 2,0-fache im Unterlauf konzentriert. Dabei wurde eine Abreicherung im Oberlauf auf 29,5 %, 21,1 % bzw. 70,9 % des Einlaufwerts erreicht.

Für den zweiten Zyklon ergaben sich deutlich geringere Konzentrierungsfaktoren der Trockenmassen als für den ersten, Dies läßt sich damit erklären, daß die groben Partikel bereits im ersten Hydrozyklon abgeschieden wurden und so in den zweiten nur die feinen Partikel gelangten. TS, aTS und oTS wurden um maximal das 1,7-; 1,9- bzw. um das 1,3-fache im Unterlauf des zweiten Hydrozyklons konzentriert und im Oberlauf auf minimal 80,7 %, 72,8 %, bzw. 92,8% des Einlaufwerts des zweiten Zyklons. Dies ergab eine Gesamtabreicherung auf 23,8 %, 15,4 % bzw. 65,8 % des Einlaufs des ersten Zyklons.

Beim Vergleich der auf Ober- und Unterlauf verteilten Mikroorganismen konnten sowohl für den ersten als auch für den zweiten Hydrozyklon keine Unterschiede festgestellt werden.

Für die Abbaugeschwindigkeiten der untersuchten Substrate Essig-, Propion- und Buttersäure traten im Ober- und Unterlauf des ersten Zyklons jeweils etwa dieselben Aktivitätsunterschiede auf wie bei der einstufigen Hydrozyklonanlage, hohe spezifische Aktivitäten im Oberlauf, deutlich geringere spezifische Aktivitäten im Unterlauf (Abb. 4-11). Auch hier wurde für den Abbau der Essigsäure der größte und für den Buttersäureabbau der kleinste mittlere spezifische Aktivitätsunterschied zwischen Ober- und Unterlauf festgestellt.

Im zweiten Hydrozyklon war dagegen kaum eine Aufspaltung der Aktivität festzustellen (Abb. 4-11). Die spezifischen Abbaugeschwindigkeiten im Ober- und Unterlauf entsprachen in etwa denen des Oberlaufs des ersten Zyklons. Mit dem ersten Zyklon wurden bereits die größeren Bakterienagglomerate abgeschieden, so daß in den zweiten Zyklon nur noch kleinere Partikel mit geringen Aktivitätsunterschieden gelangten.

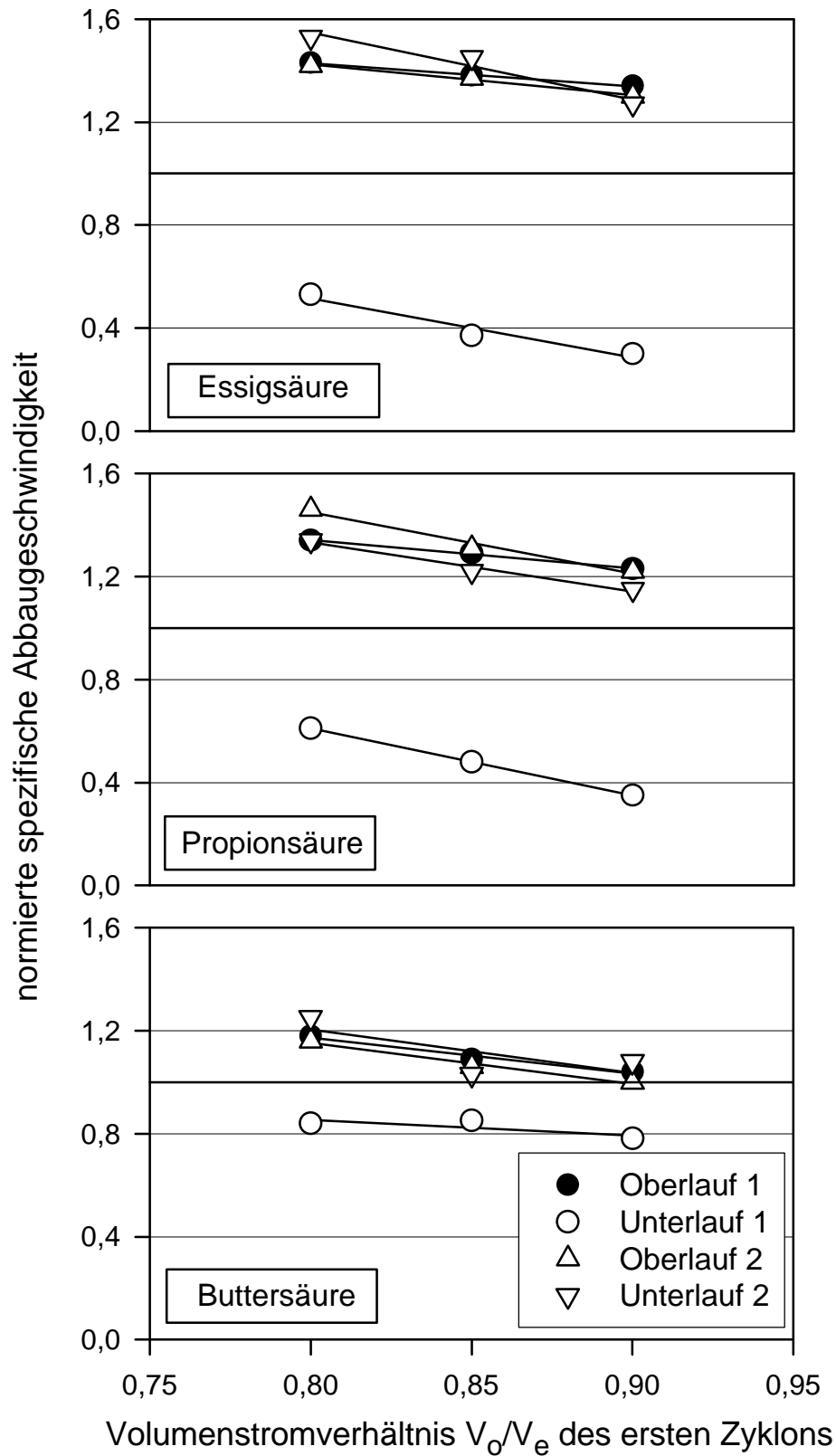


Abb. 4-11: Normierte spezifische Abbaugeschwindigkeit für Essig-, Propion- und Buttersäure von fraktioniertem Anaerobschlamm der Zuckerfabrik ZF 2, zweistufige Hydrozyklonanlage, Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 2,0 \text{ m}^3/\text{h}$

Mit dem zweiten Zyklon wurde keine ausreichende Abreicherung der Biomasse im Oberlauf erzielt. Eine signifikante Aufspaltung der Aktivität der Oberlauf fraktion des ersten Zyklons und somit der spezifisch aktiveren Partikel wurde mit dem zweiten Hydrozyklon ebenfalls nicht erreicht. Die angestrebte deutliche Konzentrierung der Biomasse und damit der Aktivität im Unterlauf des zweiten Zyklons wurde nicht beobachtet. Desweiteren wurde schon ein Großteil der Biomasse mit dem Unterlauf des ersten Zyklons ausgetragen.

#### **4.2.3 Fraktionierung mit dem Multiple Solid Fractionating (MSF)-Hydrozyklon**

Um mit einem einzigen Hydrozyklon wie bei einer zweistufigen Zyklonanlage drei Fraktionen erzeugen zu können, wurde vom Institut für Verfahrens- und Kerntechnik der TU Braunschweig ein modifizierter Hydrozyklon, der **Multiple Solids Fractionating (MSF)**-Hydrozyklon entwickelt. Neben Einlauf, Oberlauf und Unterlauf besitzt dieser Zyklon noch einen tangentialen Ablauf (Bohnet et al. 1997). Der modifizierte Zyklon zeichnet sich gegenüber der zweistufigen Anlage durch einen geringeren Druckverlust aus.

Fraktioniert wurde der Schlamm des Methanreaktors der Zuckerfabrik ZF 2 (vgl. Kap. 4.2.2). Bei einem Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 2,0 \text{ m}^3/\text{h}$  und einem konstantem Volumenstromverhältnis  $V_u/V_e = 0,2$  wurde das Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  zwischen 0,60; 0,65 und 0,70 variiert. Das Volumenstromverhältnis  $V_t/V_e$  lag entsprechend bei 0,2; 0,15 bzw. 0,10.

Kalkpartikel und größere, kompakte und aufgrund eines höheren Kalkgehalts spezifisch schwerere Partikel wurden über den tangentialen Ablauf ausgetragen. Die restlichen kleinen, im wesentlichen in Agglomeraten eingebundenen Kalkpartikel sowie mittlere und größere Biomasseagglomerate wurden im Unterlauf abgeschieden. Kleinere, lockere Agglomerate mit geringerer Dichte verließen den MSF-Hydrozyklon dagegen durch den Oberlauf. Im Oberlauf wurde im untersuchten Fraktionierungsbereich eine Abreicherung der Trockenmasse und deren anorganischer und organischer Bestandteile auf minimal 23,8 %, 16,2 % bzw. 65,4 % des Einlaufwerts erreicht. Dies entspricht den bei der zweistufigen Anlage bestimmten Werten für die Gesamtabreicherung im Oberlauf des zweiten Zyklons. Die Konzentrierungsfaktoren für TS, aTS und oTS betrugen im Unterlauf maximal 2,7; 2,8 bzw. 2,0 und im tangentialen Ablauf 1,8; 2,0 bzw. 1,2. Die Feststoffe wurden im Unterlauf stärker konzentriert als im tangentialen Ablauf. Im tangentialen Ablauf wurden verstärkt Kalk und große Agglomerate mit einem hohen Gehalt an anorganischen Bestandteilen abgeschieden. Das Verhältnis von

organischer Trockenmasse zur Gesamttrockenmasse (oTS/TS) war im tangentialen Ablauf (0,10) kleiner als im Unterlauf (0,12).

Beim Vergleich der auf tangentialen Ablauf, Oberlauf und Unterlauf verteilten Mikroorganismen konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die im Einlaufvolumenstrom enthaltenen Mikroorganismenarten lagen in den drei Fraktionen jeweils in gleichen Anteilen vor.

Für die Abbaugeschwindigkeiten der untersuchten Substraten Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure und Milchsäure traten deutliche Aktivitätsunterschiede zwischen Oberlauf, Unterlauf und tangentialem Ablauf auf. Der Oberlauf hatte jeweils die höchsten spezifischen Aktivitäten (Abb. 4-12). Die spezifischen Aktivitäten im Unterlauf waren wie schon beim konventionellen Hydrozyklon deutlich geringer. Der mittlere spezifische Aktivitätsunterschied zwischen Ober- und Unterlauf fiel etwas geringer aus als beim ersten Zyklon der zweistufigen Anlage (Abb. 4-11).

Der tangentiale Ablauf zeigte dagegen eine noch geringere Aktivität als der Unterlauf. Betrachtet man die aktivste (Oberlauf) und die am wenigsten aktive Fraktion (tangentialer Ablauf), so wurde verglichen mit einem konventionellen Zyklon ein etwas größerer mittlerer spezifischer Aktivitätsunterschied bestimmt. Bezüglich der Aktivität konnte somit mit dem MSF-Zyklon ein besseres Trennergebnis erzielt werden. Am deutlichsten zeigte sich dies für den Abbau von Buttersäure. Bei dem konventionellen Zyklon lagen die spezifischen Aktivitäten im Ober- und Unterlauf eng zusammen, während mit dem modifizierten Zyklon über den tangentialen Ablauf eine Fraktion mit deutlich geringerer Aktivität erzeugt wurde.

Der Kalkanteil in den Agglomeraten, der sich im oTS/TS-Verhältnis der einzelnen Fraktionen widerspiegelt, nahm vom Ober- über den Unterlauf zum tangentialen Ablauf deutlich zu. Im tangentialen Ablauf wurden vorwiegend große und schwere Agglomerate abgeschieden, im Unterlauf die mittleren und im Oberlauf wurden die kleinen leichten Agglomerate abgeschieden. Vergleicht man Sinkgeschwindigkeit und Aktivität der Bakterienagglomerate, so wird auch hier deutlich, daß mit zunehmender Sinkgeschwindigkeit die spezifische Aktivität der Bakterienagglomerate abnimmt.

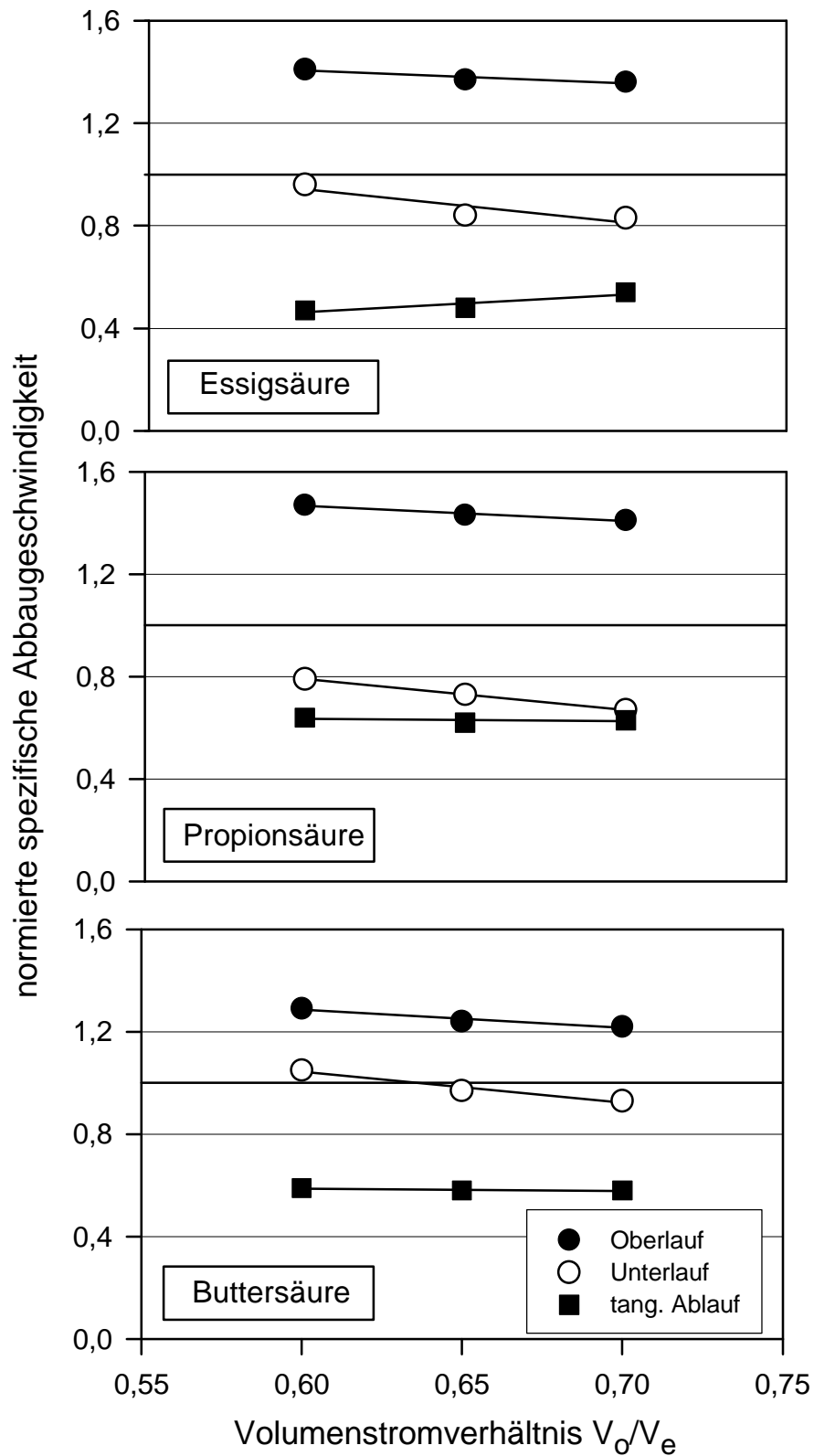


Abb. 4-32: Normierte spezifische Abbaugeschwindigkeit für Essig-, Propion- und Buttersäure von fraktioniertem Anaerobschlamm der Zuckerfabrik ZF 2, MSF-Hydrozyklon, Eintrittsvolumenstrom  $V_e = 2,0 \text{ m}^3/\text{h}$



Die spezifische Aktivität nahm mit steigendem Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  im Ober- und Unterlauf leicht ab. Im tangentialen Ablauf blieb die spezifische Aktivität im untersuchten Fraktionierungsbereich relativ konstant und lag für alle Säuren bei der Hälfte der Einlaufaktivität. Die schwersten Partikel wiesen untereinander keine Aktivitätsunterschiede auf.

#### **4.2.4 Zusammenhang zwischen dem Trennverhalten von Hydrozyklonen und der spezifischen Aktivität der erzeugten Fraktionen**

Bei allen Fraktionierungen zeigte sich, daß jeweils die Fraktion die höchste spezifische Aktivität besaß, in der die Teilchen mit der geringsten Sinkgeschwindigkeit abgeschieden wurden. Dagegen wurde in der Fraktion, in der die Partikel mit der höchsten Sinkgeschwindigkeit abgetrennt wurden, immer die geringste spezifische Aktivität gemessen. Dieses Ergebnis gilt nicht nur für alle eingesetzten Hydrozyklonanlagen, sondern auch für alle eingesetzten Anaerobschlämme, die sich in ihrer Zusammensetzung aus organischen und anorganischen Bestandteilen teilweise deutlich unterschieden. Es läßt sich daraus der allgemein gültige Zusammenhang ableiten, daß mit zunehmender Sinkgeschwindigkeit die spezifische, also die auf Biomasse bezogene Aktivität der Partikel abnimmt. In den Grenzbereichen, also für sehr schwere bzw. für sehr leichte Teilchen treten nur noch geringe Aktivitätsunterschiede auf, wie die Versuche mit dem Multiple Solids Fractionating (MSF-) Zyklon und der zwei-stufigen Anlage zeigten.

Die Abhängigkeit der Aktivität von der Sinkgeschwindigkeit spiegelt sich auch im Verlauf der spezifischen Aktivität bei Variation des Volumenstromverhältnisses  $V_o/V_e$  wieder. In Abbildung 4-13 stellt eine Säule jeweils die Gesamtheit aller im Schlamm enthaltenen Partikel dar. Je geringer die Sinkgeschwindigkeit und damit je höher die spezifische Aktivität der Partikel ist, desto höher ist die Position dieses Teilches in jeder Säule des Modells. Der schraffierte Bereich der Säulen gibt jeweils den Anteil der Partikel an, die den Hydrozyklon über den Oberlauf verlassen und der unschraffierte Bereich kennzeichnet entsprechend den Anteil der Partikel, die über den Unterlauf aus dem Zyklon austreten. Dargestellt ist die Aufteilung der Partikel in die Ober- und Unterlauffraktion bei drei verschiedenen Volumenstromverhältnissen.

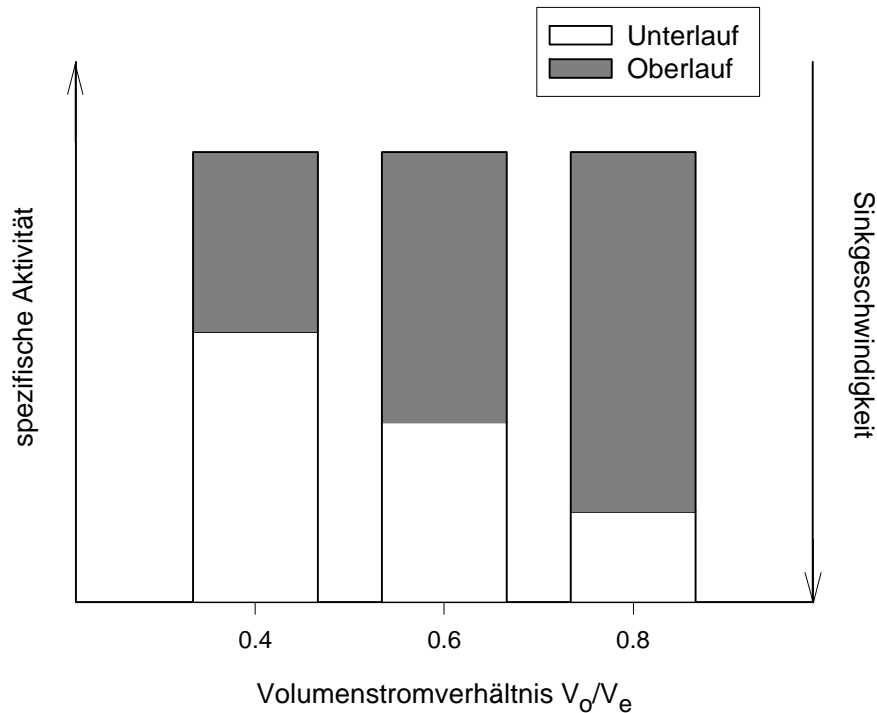


Abb. 4-13: Erklärungsmodell zum Verlauf der spezifischen Aktivitäten in Ober- und Unterlauf eines konventionellen Zyklons in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$

Im Unterlauf werden immer die Partikel mit der höchsten Sinkgeschwindigkeit und somit der niedrigsten spezifischen Aktivität abgeschieden. Erhöht man das Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$ , z. B. wie im dargestellten Beispiel von 0,4 auf 0,6, so „wandern“ die Partikel mit der niedrigsten Sinkgeschwindigkeit und höchsten Aktivität des Unterlaufs in den Oberlauf. Die gemittelte spezifische Aktivität der gesamten Unterlauffraktion sinkt (Abb. 4-8, 4-10). Die „neuen“ Partikel im Oberlauf weisen die höchste Sinkgeschwindigkeit und die niedrigste spezifische Aktivität aller Teilchen in dieser Fraktion auf. Die gemittelte spezifische Aktivität des Oberlaufs sinkt daher ebenfalls. Erhöht man das Volumenstromverhältnis weiter, so „wandern“ wieder die aktivsten Partikel des Unterlaufs in den Oberlauf, wo sie die Partikel mit der geringsten Aktivität darstellen. Die gemittelten spezifischen Aktivitäten beider Fraktionen nehmen ab.

Für den MSF-Hydrozyklon lässt sich ein erweitertes Erklärungsmodell aufstellen (Abb. 4-14). Die Gesamtheit der Agglomerate im Anaerobschlamm und damit die Säulen im Modell werden durch den modifizierten Zyklon in drei Fraktionen aufgeteilt, wobei der Oberlauf im oberen, der Unterlauf im mittleren und der tangentielle Ablauf im unteren Bereich jeder Säule des Modells wiedergegeben wird.

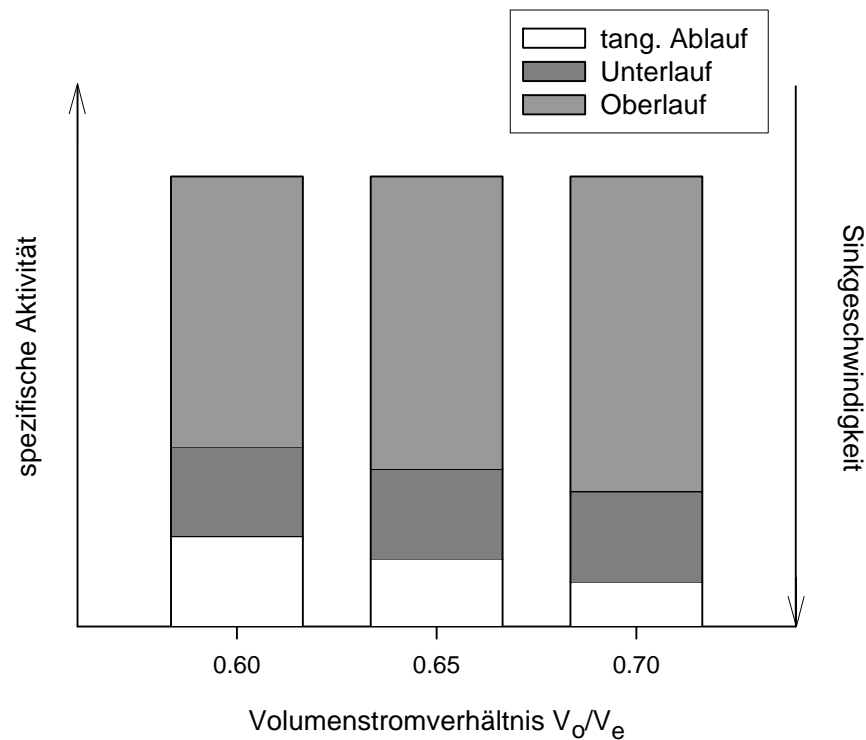


Abb. 4-14: Erklärungsmodell zum Verlauf der spezifischen Aktivitäten in Oberlauf, Unterlauf und tangentialen Ablauf des MSF-Hydrozyklons in Abhängigkeit vom Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$

Beim MSF-Hydrozyklon treten bei Variation des Volumenstromverhältnisses  $V_o/V_e$  für den Oberlauf die gleichen Effekte auf wie beim konventionellen Zyklon. Für den tangentialen Ablauf ergaben sich für die untersuchten Volumenstromverhältnisse  $V_{ta}/V_e$  zwischen 0,1 und 0,2 keine Unterschiede in der mittleren spezifischen Aktivität des tangentialen Ablaufs (Abb. 4-12). Im Bereich der schwersten Partikeln treten demnach keine Aktivitätsunterschiede auf. Die mittlere spezifische Aktivität des Unterlaufs variierte, obwohl das Volumenstromverhältnis  $V_u/V_e$  bei allen Fraktionierungen 0,2 betrug. Die Variation der Anteile des Volumenstroms, die den Zyklon über den Oberlauf und den tangentialen Ablauf verlassen, beeinflussen auch den Unterlauf. Aus Abbildung 4-14 wird deutlich, daß mit zunehmenden Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  der Unterlauf weiter in den Bereich der Partikel mit der höheren Sinkgeschwindigkeit verschoben wird und daher die mittlere spezifische Aktivität dieser Fraktion abnimmt.

### **4.3 Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung von anaeroben Bakterienagglomeraten aus organischen und anorganischen Bestandteilen und ihrer spezifischen Aktivität**

Die Sinkgeschwindigkeit ist eine Funktion der Größe und Dichte der abgeschiedenen Partikel. Anhand von mikroskopischen Untersuchungen ließen sich die Partikel vereinfachend in vier Kategorien (Abb. 4-15) unterteilen: einzelne Zellen und Zellkettenbruchstücke, lockere Bakterienagglomerate, kompakte Bakterienagglomerate und in Kalkpartikeln ohne oder mit dichtem Bakterienbewuchs (Taddigs 1995, Marschall 1997).

Einzelne Zellen und die Zellkettenbruchstücke wurden aufgrund ihrer sehr geringen Größen und Dichte im Hydrozyklon nicht getrennt. Sie konnten in allen Abläufen des Zyklons nachgewiesen werden. Die lockeren Bakterienagglomerate wurden fast ausschließlich im Oberlauf abgeschieden. Lediglich bei sehr kleinen Volumenstromverhältnissen gelangte ein Teil der lockeren Bakterienagglomerate in den Unterlauf. Bei den kompakten Bakterienagglomeraten war die Abscheidung von ihrer Größe, der mittleren Agglomeratdichte und den Hydrozykloneinstellungen abhängig. Die Kalkpartikel wurden im konventionellen Zyklon immer im Unterlauf und im MSF-Zyklon im tangentialen Ablauf abgeschieden.

Die mittlere Dichte der Agglomerate wird durch ihren Gehalt an organischen und anorganischen Bestandteilen bestimmt. Da die Dichte von Kalk als Hauptkomponente der anorganischen Bestandteile deutlich über der von Biomasse liegt, nahm mit sinkendem organischen Anteil die mittlere Dichte der Bakterienagglomerate und deren Sinkgeschwindigkeit zu. Als einfaches, leicht zu bestimmendes Maß für die Dichte kann daher der Anteil der organischen Trockenmasse an der Gesamttrockenmasse ( $\text{oTS/TS}$ -Verhältnis) herangezogen werden.

In Abb. 4-16 sind die bei den unterschiedlichen Fraktionen ermittelten, normierten spezifischen Aktivitäten über das normierte, d. h. das auf den Einlaufwert bezogene,  $\text{oTS/TS}$ -Verhältnis aufgetragen. Man erhält so eine direkte Korrelation zwischen zwei, die Fraktion bzw. den Schlamm beschreibenden Parametern, die unabhängig von der Zusammensetzung und Ausgangsaktivität des fraktionierten Schlamms und unabhängig von der Art und den Betriebsparametern des eingesetzten Zyklons ist.

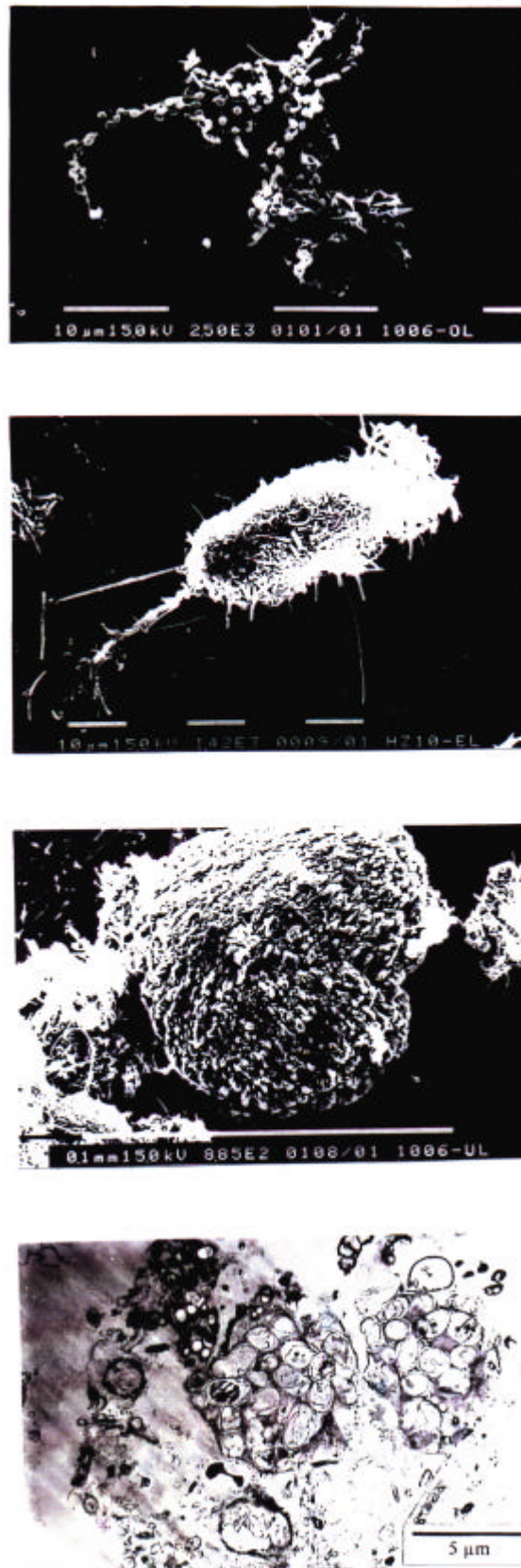


Abb. 4.15: a) lockeres Bakterienagglomerat, b) kompaktes Bakterienagglomerat, c) Kalkpartikel mit geringem Bewuchs, sekundärelektronenmikroskopische Aufnahmen d) Innenbereich eines Agglomerats mit abgestorbenen Zellen, transelektronenmikroskopische Aufnahmen.

Mit zunehmendem normierten oTS/TS-Verhältnis stieg die normierte Aktivität linear an und lässt sich mit folgendem Ausdruck beschreiben:

$$\Delta r_{\text{norm.,spez.}} = \tau \cdot \Delta (\text{oTS/TS})_{\text{norm.}} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$\tau$  :Proportionalitätsfaktor

Tab. 4-2: Proportionalitätsfaktoren

Substrat	$\tau$
Essigsäure	0,3
Propionsäure	0,3
Buttersäure	0,1

Der Proportionalitätsfaktor  $\tau$  ist abhängig vom Substrat. Die Proportionalitätsfaktoren für den Abbau von Essig- und Propionsäure liegen in der selben Größenordnung, der Faktor für den Buttersäureabbau war deutlich geringer.

Mit Hilfe der Proportionalitätsfaktoren lassen sich nicht nur die Aktivitätsunterschiede verschiedener Fraktionen eines Schlammes anhand des oTS/TS-Verhältnisses vorhersagen, sondern es lässt sich auch die Entwicklung der spezifischen Aktivität eines Schlammes bei Änderung der Anteile organischer und anorganischer Komponenten während des Reaktorbetriebs abschätzen. Verringert sich z. B. das oTS/TS-Verhältnis in einem Methanreaktor der Zuckerindustrie aufgrund von geringem Biomassewachstum und sehr starker Kalkausfällung um 0,5, so wird die spezifische, auf Biomasse bezogene Abbaugeschwindigkeit, für Essig- und Propionsäure um 15 % und für Buttersäure um 5 % abnehmen.

Die Abnahme der spezifischen Aktivität bei Zunahme des Kalkgehalts wurde auch für verschiedene anaerobe Reaktorsysteme beobachtet. So stellten Huang und Pinder (1995) für Mischkulturen mit hauptsächlich acidogenen Organismen in anaeroben Festbettreaktoren einen erhöhten anorganischen Anteil im Biofilm und den Rückgang der spezifischen Aktivität bei Calciumkonzentrationen über 120 mg/l im Abwasser fest. Burkhardt (1995) und Mösche (1998) berichteten für immobilisierte acetogene und methanogene Bakterien in anaeroben Fließbettreaktoren von einer niedrigen spezifischen Aktivität bei stärker verkalktem Material aus dem unteren Fließbettbereich. Für granulären Schlamm aus UASB-Reaktoren wurde von Thiele et al. (1990) ein kontinuierlicher Rückgang der spezifischen

Geschwindigkeit für den Propionsäure- bzw. Essigsäureabbau. bei Umstellung von calciumfreien Abwasser auf Abwasser mit 26 mM  $\text{Ca}^{2+}$  ermittelt.

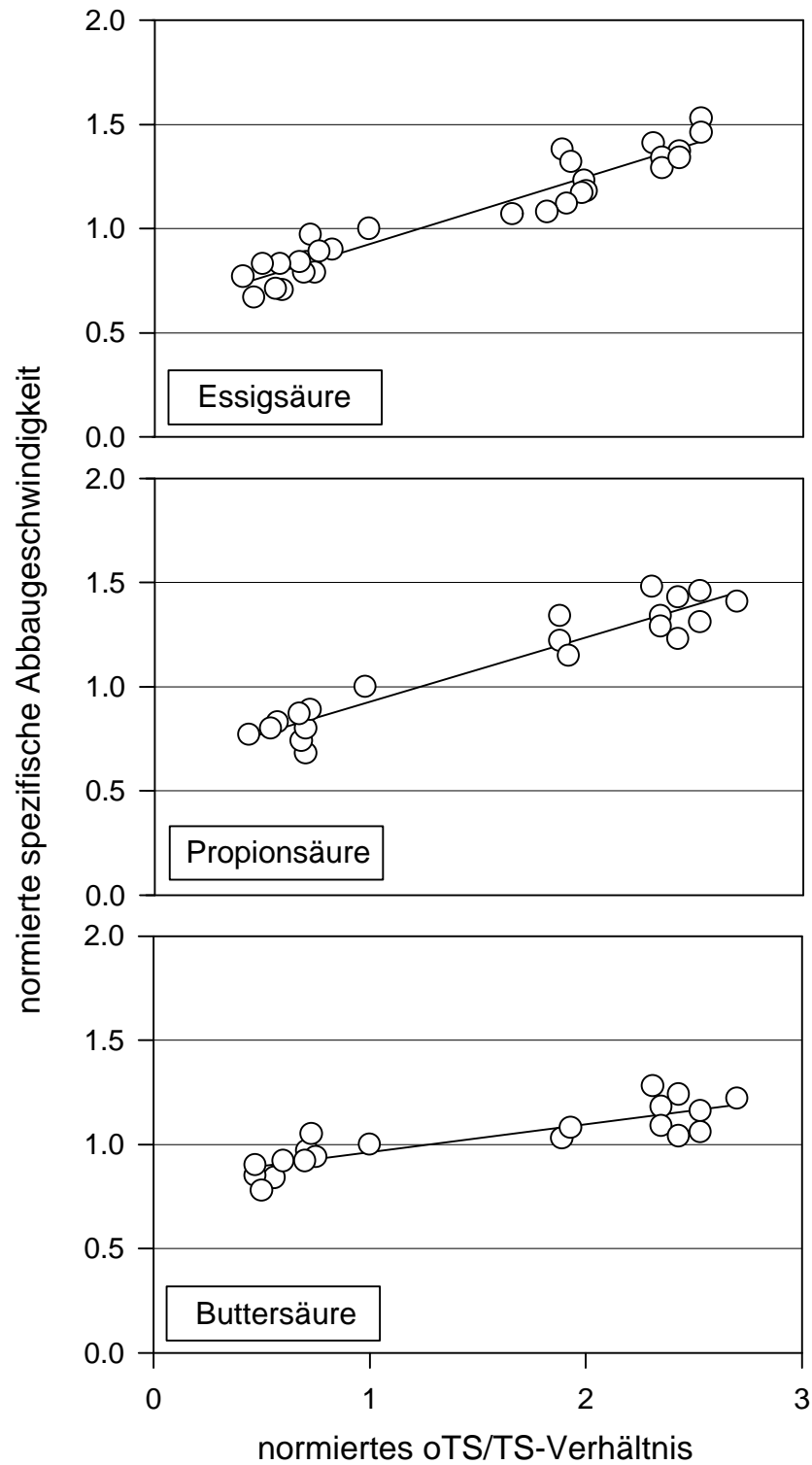


Abb. 4-16: Abhängigkeit der normierten spezifischen Aktivität vom normierten oTS/TS-Verhältnis

Licht- und sekundärelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Aktivitätsunterschiede bei unterschiedlichen oTS/TS-Verhältnissen nicht auf verschiedene Mikroorganismen in den Fraktionen zurückzuführen waren. Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an Schnitten durch die Bakterienagglomerate wurde sichtbar, daß im Inneren größerer Agglomerate mit höherer Sinkgeschwindigkeit und geringerem oTS/TS-Verhältnis vorwiegend nicht kontrastierbare, also abgestorbene Zellen zu finden waren (Marschall 1997). Von diesen Zellen waren nur noch Zellhüllen vorhanden, die in eine Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen eingebettet waren (Abb. 4.15). Dieser Innenbereich mit abgestorbenen Zellen war von einer umschließenden dünnen Kalkschicht eingegrenzt. Schlammfraktionen aus Agglomeraten mit hoher Sinkgeschwindigkeit und geringen oTS/TS-Verhältnis hatten einen höheren Anteil an abgestorbenen Zellen als Fraktionen mit geringer mittlerer Sinkgeschwindigkeit und mittlerem oTS/TS-Verhältnis.

Bei der Bestimmung der organischen Trockensubstanz wurden auch die abgestorbenen Zellen mit erfaßt. Die mittlere spezifische, auf Biomasse (oTS) bezogene Aktivität der Schlammfraktionen nahm mit steigendem Anteil an abgestorbenen Zellen ab. Unter der Annahme, daß Bakterien entweder aktiv oder abgestorben sind und alle aktiven Bakterien eine gleich große Aktivität aufweisen, läßt sich anhand einer Veränderung des oTS/TS-Verhältnisses mittels des Proportionalitätsfaktors somit nicht nur die Änderung der mittleren spezifischen Aktivität, sondern daraus auch die Änderung des Verhältnisses aktiver Biomasse zu gesamter Biomasse abschätzen. Im vorgegebenen Beispiel mit einer Verringerung des oTS/TS-Verhältnisses um 0,5, würde der Massenanteil aktiver Zellen an der Gesamtmasse aller Zellen für Essig- bzw. Propionsäure abbauende Bakterien um 15 %, für Buttersäure abbauende Bakterien um 5 % abnehmen.

Für das Vorhandensein inaktiver und abgestorbener Zellen sprachen auch die Proteingehalte der Proben. Der Anteil von Protein an der organischen Trockenmasse war im Oberlauf, also bei Partikeln mit niedriger Sinkgeschwindigkeit, immer deutlich höher als im Unterlauf. Dieser höhere Anteil an Proteinen bedeutete, daß mehr stoffwechselaktive Zellen im Oberlauf vorkamen (Marschall, 1997).

Bei der Untersuchung der Lipidfettsäuremuster zeigte sich, daß die Lipidfettsäure a15:0 einen höheren Anteil im Oberlauf hatte, wo die aktiveren Partikel abgeschieden wurden, während die Fettsäuren 18:1(9t)/18:1(11c) vermehrt im Unterlauf auftraten (Marschall 1997). Bei der Fettsäure a15:0 handelt es sich um eine Säure, die unter anderem die Fluidität und somit Durchlässigkeit der Zellmembran reguliert (Kaneda, 1991), also vermehrt in sehr stoffwechselaktiven Zellen zu finden ist. Translipidfettsäuren wie 18:1(9t) werden von Bakterien häufig



als Reaktion auf Streß gebildet (Kieft et. al. 1994, Härtig et. al. 1996, Löffeld und Keweloh 1996). Es könnte sich um ein Produkt des Absterbevorgangs der Zellen handeln, was ihr vermehrtes Auftreten im Unterlauf erklärt.

Als Ursache für das Absterben der Zellen scheidet eine Diffusionslimitierung und ein damit verbundener Nährstoffgradient aufgrund der geringen Größe der untersuchten Agglomerate zwischen 10 und 50 µm aus. Selbst für erheblich dickere Biofilme in anaeroben Fließbettreaktoren schließt Mösche (1998) eine Diffusionslimitierung aus. Der Abfall der spezifischen Aktivität und die Zunahme an abgestorbenen Zellen mit sinkendem oTS/TS-Verhältnis und steigendem Kalkanteil in den Agglomeraten läßt sich daher eher auf einen direkten Einfluß des Kalks zurückführen. Dabei werden unterschiedliche Mikroorganismen unterschiedlich stark beeinflusst. Die Untersuchungen zeigten, daß Acetat- und Propionatabbauer stärker beeinträchtigt werden als die Butyratabbauer. Mit erhöhten Kalkgehalt werden die Bedingungen innerhalb des Agglomerats so verändert, daß physiologische und biochemische Vorgänge in den Zellen beeinflusst werden. So stellten Huang und Pinder (1995) für anaerobe Biofilme mit hauptsächlich acidogenen Bakterien eine signifikante Abnahme des Wassergehalts mit steigendem Kalkgehalt in den Biofilmen fest.

Bezüglich der Aktivität anaerober Bakterienagglomerate sollte demnach das oTS/TS-Verhältnis möglichst groß sein. Für den technischen Einsatz in Methanreaktoren ist ein gewisser Kalkgehalt in den Agglomeraten aber durchaus sinnvoll. Einerseits wird dadurch die Stabilität der Agglomerate (Costerton et al. 1987, Turakhia und Characklis 1988) gegenüber mechanischer Beanspruchung in Reaktoren und Pumpen erhöht, andererseits nimmt auch die Sinkgeschwindigkeit zu, was die Abtrennung vom Wasser deutlich erleichtert.

#### **4.4 Abbauverhalten eines fraktionierten Anaerobschlammes im Langzeitversuch**

Nachdem in Batch-Versuchen festgestellt wurde, daß sich Anaerobschlamm in Fraktionen unterschiedlicher Aktivität aufteilen läßt, wurde in einen kontinuierlichen Versuch untersucht, wie sich Agglomeratstruktur, Aktivität und Abbauleistung fraktionierter Biomasse im Vergleich zu unfraktionierter Biomasse entwickelt. Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens fraktionierter Biomasse wurde der Schlamm des Methanreaktors der Zuckerfabrik 2 bei einem Eintrittsvolumenstrom von 1,5 m<sup>3</sup>/h und einem Volumenstromverhältnis  $V_o/V_e$  von 0,5 mit dem konventionellen Hydrozyklon fraktioniert. Für die Langzeitversuche wurden der spezifisch aktivere Oberlauf und der Einlauf in zwei identisch ausgestattete Laborreaktoren gefüllt. Über drei Wochen wurde die Fracht bis zum Erreichen

eines Leistungsplateaus kontinuierlich gesteigert. Der Schlamm in beiden Reaktoren wurde auf Veränderungen der Agglomeratstruktur und Aktivität untersucht. Die Bestimmung der Abbauleistung beider Reaktoren erfolgte über CSB-Messung in Zu- und Ablauf.

Tab. 4-3: Daten des fraktionierten und unfraktionierten Schlamm zu Versuchsbeginn

	fraktionierter Schlamm	unfraktionierter Schlamm
TS [g/l]	8,5	16,7
oTS [g/l]	4,6	4,1
oTS/TS-Verhältnis	0,54	0,26
dp <sub>10</sub> [µm]	10,8	13,1
dp <sub>50</sub> [µm]	29,8	35,4
dp <sub>90</sub> [µm]	60,2	71,6

Mikroskopische Untersuchungen der Agglomeratstruktur zeigten, daß der Oberlauf, also der fraktionierte Schlamm, keine großen Kalkpartikel enthielt, sondern lediglich wenige kleine Kalkstückchen, die zum Teil in die sehr lockeren Agglomerate eingelagert waren. Im Einlauf waren neben diesen lockeren Agglomeraten vorwiegend größere, kompakte Agglomerate und auch große Kalkpartikel zu finden. Insgesamt war der Anteil an Kalkeinlagerungen in die Agglomerate deutlich höher. Das oTS/TS-Verhältnis war im fraktionierten Schlamm doppelt so hoch wie im unfraktionierten Schlamm. Die charakteristischen Partikelgrößen des unfraktionierten Anaerobschlamm lagen etwas höher als die der Oberlaufaktion (Tab. 4-3). Vorherrschender Morphotyp waren in beiden Fraktionen lange, Zellketten, bei denen es sich vermutlich um *Methanosaeta* handelte.

Während des Versuchs wurden die Agglomerate zunehmend kompakter, was sich besonders anhand der zu Versuchsbeginn sehr lockeren Bakterienagglomerate des fraktionierten Schlamm zeigte. Dieser Effekt läßt sich auf die im Vergleich zum industriellen Reaktor, dem der Anaerobschlamm entnommen wurde, sehr viel höhere mechanische Beanspruchung der Mikroorganismen im Laborreaktor zurückführen.

Bei chemotaxonomischen Untersuchungen gab es hinsichtlich der Lipidfettsäuremuster zu Beginn keine signifikanten Unterschiede zwischen nicht fraktioniertem und fraktioniertem Anaerobschlamm (Marschall., 1997).

Während des Langzeitversuchs konnte die Fracht bis zum Erreichen eines Maximalwerts nach circa drei Wochen kontinuierlich gesteigert werden, ohne daß es zu einem signifikanten Anstieg des Ablauf-CSB kam. Parallel mit der Erhöhung der Fracht wurde folglich die Abbauleistung der Reaktoren erhöht, die Fracht wurde nahezu vollständig abgebaut. Der Abbaugrad lag immer über 90 %. Zum Vergleich beider Reaktoren wird die abgebaute spezifische, auf Biomasse bezogene, CSB-Fracht herangezogen.

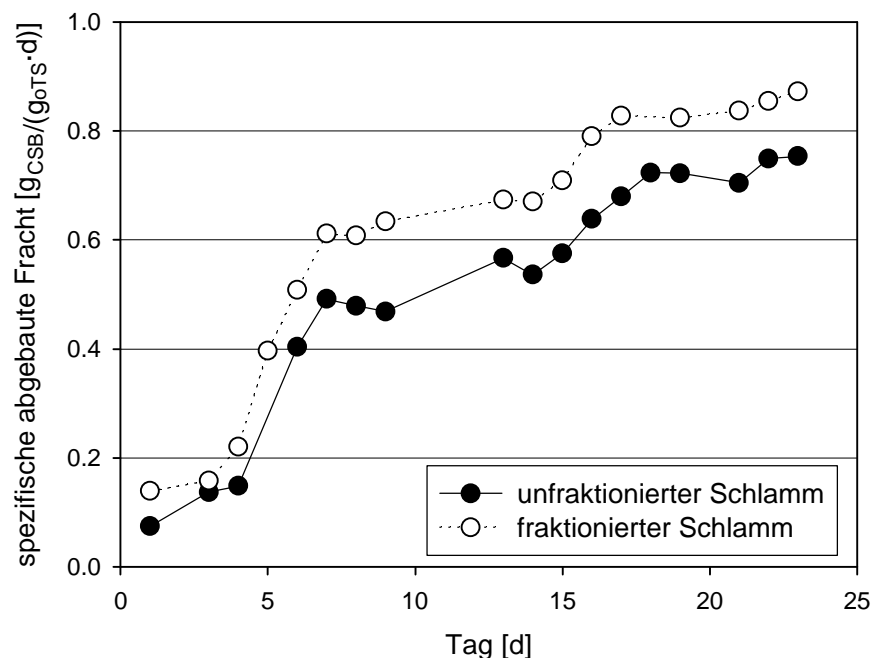


Abb. 4-17: Vergleich der spezifischen abgebauten Fracht von fraktioniertem und nicht fraktioniertem Anaerobschlamm während des Langzeitversuchs

Während des gesamten Versuchs lag die abgebaute spezifische Fracht für den fraktionierten Schlamm höher als die des unfraktionierten Schlamms (Abb. 4-17). Die aufgezeigte Aktivitätsentwicklung könnte bei einem technischen Einsatz von Hydrozyklonen zur Fraktionierung, Konzentrierung und Rückführung von Biomasse in Methanreaktoren von großem Vorteil sein. Bei Rückführung der aktiveren Fraktion ließe sich langfristig die Reaktorleistung deutlich erhöhen, da die höhere Aktivität auch über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

## 4.5 Diskussion

### 4.5.1 Einfluß der Kalkausfällung auf die Leistung eines Methanreaktors während einer Zuckerkampagne

In technischen Methanreaktoren ist ein gewisser Kalkgehalt in den Agglomeraten sinnvoll. Die Stabilität der Agglomerate gegenüber mechanischer Beanspruchung in Reaktoren und Pumpen wird erhöht und die Sinkgeschwindigkeit nimmt zu, was eine Abtrennung der Feststoffe vom Wasser deutlich erleichtert. Ein erhöhter Kalkgehalt dagegen führt zu einer hohen Beanspruchung der Pumpen, zu einer Reduzierung des aktiven Reaktorvolumens und zu einer Überlastung des Sedimentationsbeckens führen.

Während einer Kampagne nimmt aufgrund des hohen Calciumgehalts im Abwasser und der daraus resultierenden Kalkausfällung sowie der langen Generationszeiten für acetogene und methanogene Mikroorganismen der Anteil an anorganischen Bestandteilen im Reaktor stark zu. Damit sinkt nicht nur das oTS/TS-Verhältnis im Schlamm, sondern auch das oTS/TS-Verhältnis innerhalb der Agglomerate, da beim Wachstum der Bakterien aufgrund der hohen Kalkkonzentration im Reaktor zunehmend Kalk in die Agglomerate eingelagert wird. Folglich nimmt, wie die Ergebnisse der Fraktionierungsversuche (Kap. 4.2 - 4.3) zeigen, der Anteil abgestorbener Zellen innerhalb der Bakterienagglomerate zu und die spezifische Aktivität der Biomasse sinkt im Laufe der Kampagne. Dies wirkt sich wiederum auf die Leistung des Methanreaktors aus.

Am Beispiel eines konventionellen 3000 m<sup>3</sup> Methanreaktors wird die Entwicklung der Trockensubstanz und deren anorganischen und organischen Bestandteile, sowie die Leistungsentwicklung des Reaktors innerhalb einer Kampagne aufgezeigt. Für die folgende Simulation wird die Korrelation zwischen der Änderung des oTS/TS-Verhältnisses und der Änderung der spezifischen Aktivität (Gl. 4-1) eingesetzt. Zudem wird ein optimales Wachstum aktiver Biomasse nach Monod angenommen und vorausgesetzt, daß die Differenz an gelöstem Calcium zwischen Zu- und Ablauf des Methanreaktors vollständig als Kalk ausgefällt wird. In Tabelle 4-4 sind alle Größen und Parameter aufgelistet, die für die Simulation verwendet wurden.

Abbildung 4-18 zeigt deutlich, daß während einer 100 Tage dauernden Kampagne die aTS-Konzentration durch die Kalkausfällung im Reaktor sehr viel stärker zunimmt als die wegen der geringen Wachstumsraten der acetogenen und methanogenen Mikroorganismen nur langsam ansteigende oTS-Konzentration. Die aTS-Konzentration nimmt entsprechend der Calciumdifferenz in Zu- und Ablauf stetig zu. Das oTS/TS-Verhältnis sinkt während der Kampagne auf unter

40 % des Ausgangswerts. Die mit der Abnahme des oTS/TS-Verhältnisses verbundene Erniedrigung der mittleren spezifischen Aktivität der Bakterienagglomerate wirkt sich auf die Biomasse- und Leistungsentwicklung des Methanreaktors aus.

Tab. 4-4: Bei der Simulation eingesetzte Größen und Parameter

Größe	eingesetzter Wert	Herkunft
Reaktorvolumen $V_R$	3000 m <sup>3</sup>	gesetzt
Max. Volumenstrom $v_{\max}$	1440 m <sup>3</sup> /d	Erfahrungswert <sup>11</sup>
Zulaufkonzentration Substrat $S_{zu}$	20,0 kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup>	Mösche, 1998
Zulaufkonzentration Calcium $Ca_{zu}$	1,5 kg <sub>Ca</sub> /m <sup>3</sup>	Mösche, 1998
Ablaufkonzentration Calcium $Ca_{ab}$	0,5 kg <sub>Ca</sub> /m <sup>3</sup>	Mösche, 1998
Anfängliche aTS	10 kg/m <sup>3</sup>	gesetzt
Anfängliche oTS	5 kg/m <sup>3</sup>	gesetzt
Anfängliche TS	15 kg/m <sup>3</sup>	Summe aus aTS und oTS
Michaelis-Menten-Konstante $K_M$	0,1 kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup>	Pavlostathis und Gomez, 1991
Max. Wachstumsgeschwindigkeit $v_{\max}$	1,5 kg <sub>CSB</sub> /(m <sup>3</sup> *d)	Erfahrungswert <sup>12</sup>
$y_{oTS}$	0,35 g <sub>oTS</sub> /g <sub>CSB</sub>	Pavlostathis und Gomez, 1991
Lysegeschwindigkeit $b$	0,015 d <sup>-1</sup>	Pavlostathis und Gomez, 1991
Austrag <sup>13</sup> $a$	0,75 %	Erfahrungswert
Mittlerer Proportionalitätsfaktor <sup>14</sup> $\tau$	0,265	eigene Versuchsergebnisse <sup>15</sup>
Laufzeit (Kampagnedauer)	100 d	Erfahrungswert

Abbildung 4-19 zeigt einen Vergleich zwischen einem Methanreaktor mit konstantem oTS/TS-Verhältnis und dem oben dargestellten Methanreaktor einer Zuckerfabrik, bei dem das oTS/TS-Verhältnis während der Kampagne stark abnimmt. Anhand der simulierten Entwicklung der maximalen Reaktorleistung beider Reaktoren wird der negative Einfluß des sinkenden oTS/TS-Verhältnis und damit der negative Einfluß der Kalkausfällung im Methanreaktor der Zuckerfabrik sehr deutlich. Der „reale Reaktor“ mit sinkendem oTS/TS-Verhältnis erreicht nur etwa 75 % der maximalen Reaktorleistung des „optimalen Reaktors“ mit konstantem oTS/TS-Verhältnis. Beim „optimalen Reaktor“ sind 100 % der als organische Trockensubstanz gemessenen Biomasse aktiv, während beim „realen

<sup>11</sup> abhängig vom Wasseranfall in der Fabrik und von der Reaktorauslegung

<sup>12</sup> für Mischpopulationen in großtechnischen Methanreaktoren, für Reinkulturen und in Laborreaktoren deutlich höher

<sup>13</sup> Verlust an aTS und oTS über Austrag aus dem Absetzbecken

<sup>14</sup> Proportionalitätsfaktor  $\tau$  zwischen der Abnahme des oTS/TS-Verhältnisses und der spezifischen Aktivität

<sup>15</sup> siehe Kapitel 4.3, mittlerer Proportionalitätsfaktor  $\tau$  für eine Mischpopulation basierend auf einer angenommenen Zulaufsubstratzusammensetzung von 1/3 Essig-, 1/3 Propion- und 1/3 Buttersäure

Reaktor“ mit sinkendem  $\text{oTS/TS}$ -Verhältnis der Anteil abgestorbener Zellen im Inneren der Agglomerate und somit auch deren Anteil an der organischen Trockensubstanz zunimmt.

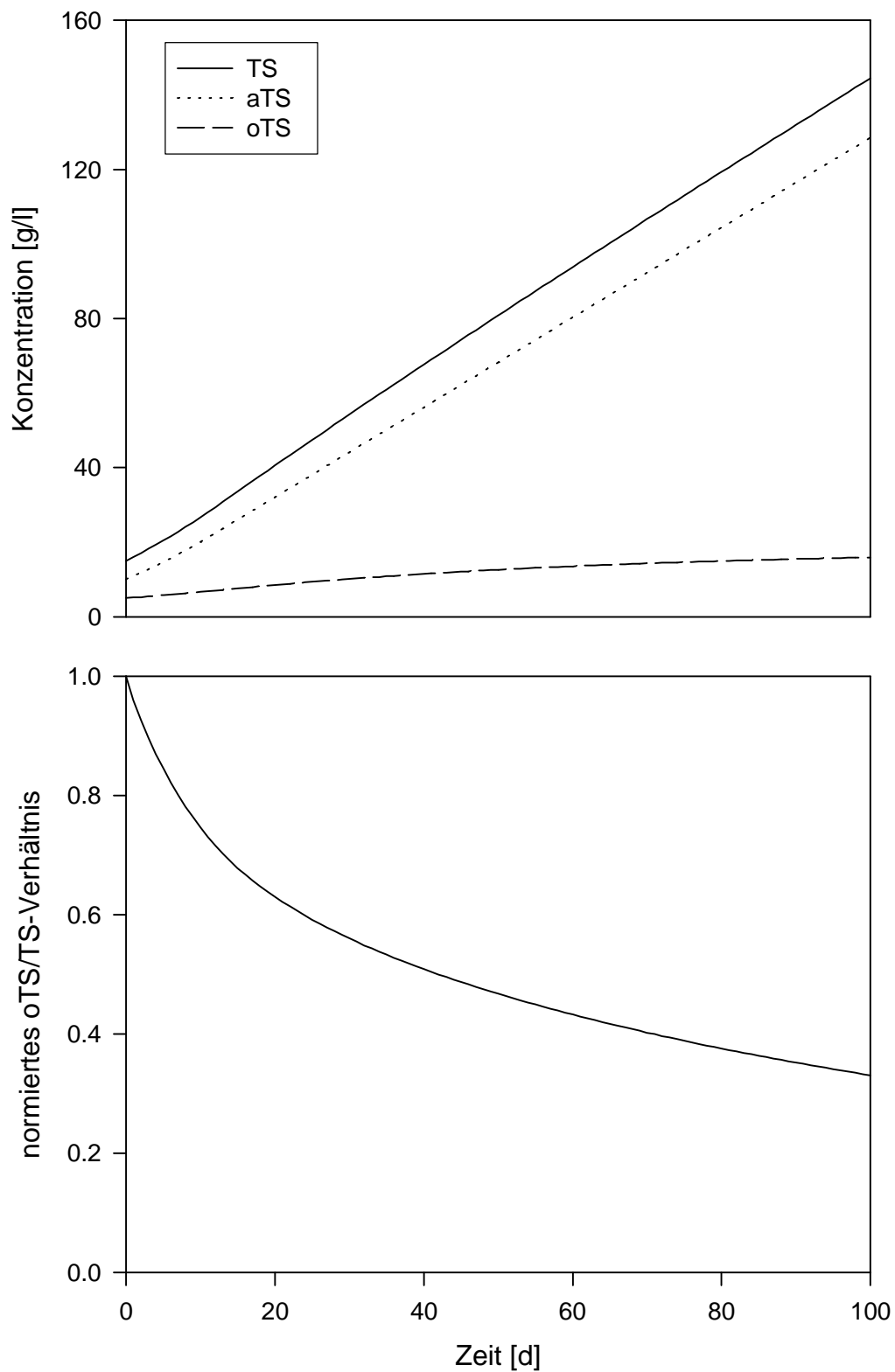


Abb. 4-18: Entwicklung der TS, aTS, oTS und des  $\text{oTS/TS}$ -Verhältnisses während einer Kampagne (Simulation)

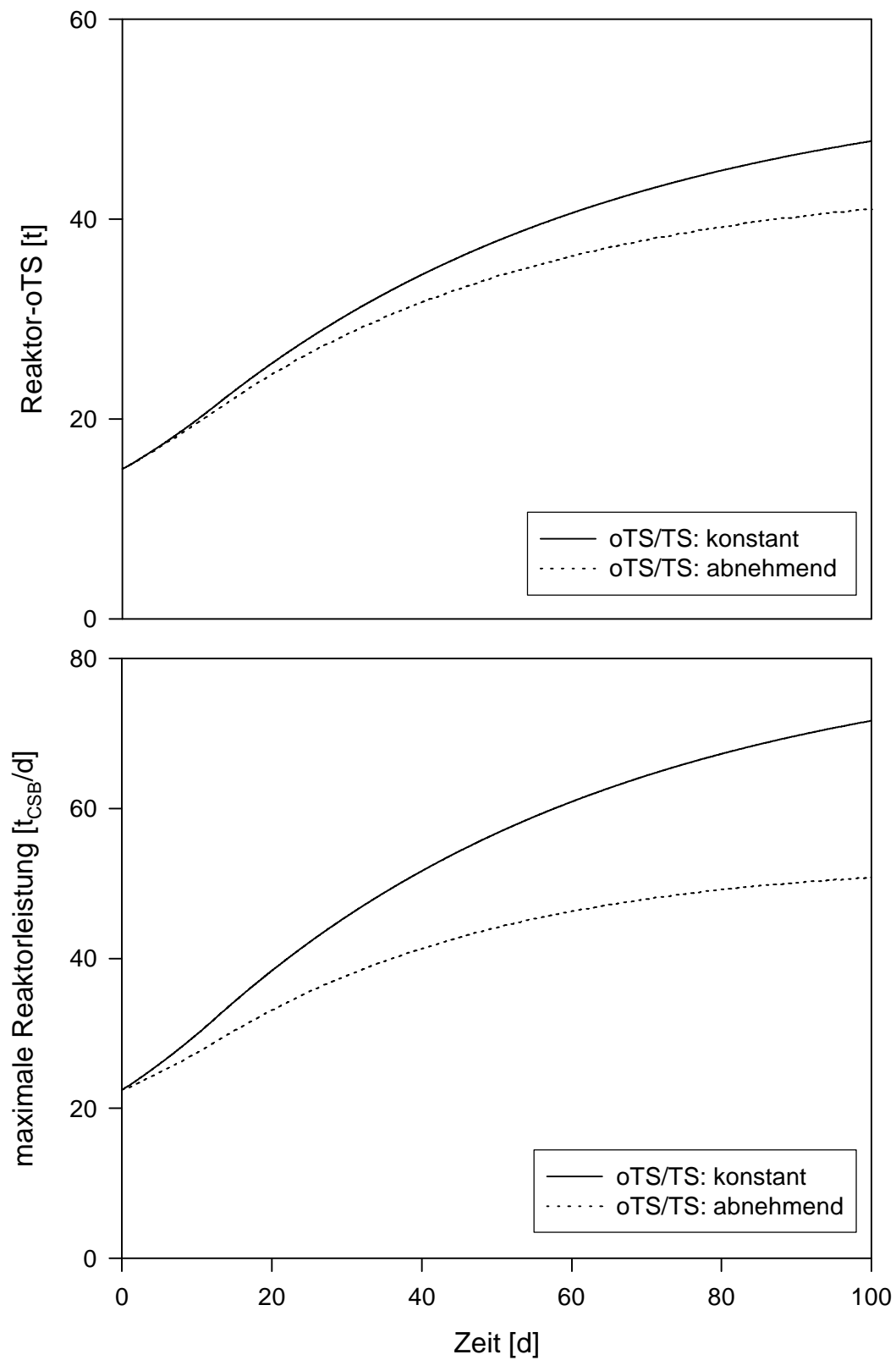


Abb. 4-19: Vergleich der Entwicklung der oTS und der maximalen Reaktorleistung ohne und mit Berücksichtigung des sich ändernden oTS/TS-Verhältnisses (Simulation)

Dies bedeutet erstens, daß bei gleicher oTS-Konzentration in beiden Reaktoren die maximale Reaktorleistung des „optimalen Reaktor“ aufgrund der höheren spezifischen Aktivität größer ist als die im „realen Reaktor“. Zweitens entwickelt sich die organische Trockensubstanz im „realen Methanreaktor“ langsamer, da der Anteil aktiver, d. h. der am Wachstum beteiligten Biomasse an der organischen Trockensubstanz aufgrund inaktiver und abgestorbener Zellen im Inneren der Bakterienagglomerate geringer als beim „optimalen Reaktor“ ist.

Ein Vergleich der Simulation der Entwicklung der organischen Trockensubstanz und der maximalen Reaktorleistung mit Erfahrungswerten vom Betrieb industrieller Methanreaktoren in der deutschen Zuckerindustrie zeigt, daß die simulierten Kurven allgemein eine schnellere Entwicklung beider Größen vorgeben, als in der Realität zu beobachten ist. Der „reale Reaktor“ mit Berücksichtigung des abnehmenden oTS/TS-Verhältnisses zeigt dabei eine etwas, der „optimale Reaktor“ dagegen eine deutlich schneller Entwicklung der oTS und der maximalen Reaktorleistung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in der Simulation von optimalen Milieubedingungen für das Wachstum der Mikroorganismen ausgegangen wurde. Angenommen wurde u. a.: vollkommen vorversäuertes Abwasser konstanter Zusammensetzung, optimaler pH-Wert und optimale Temperatur. In der Realität kommt es aber immer wieder zu Störungen, wie z. B. unvollständig vorversäuertes Abwasser aufgrund eines Kälteeinbruchs während der Kampagne. Dies hat eine langsamere Entwicklung der organischen Trockensubstanz und der maximalen Reaktorleistung zur Folge. Die simulierten Kurven für den „realen Reaktor“ liegen deutlich näher an den Erfahrungswerten als die simulierten Kurven für den „optimalen Reaktor“. Das wiederum bestätigt den Einfluß der Kalkausfällung auf die Aktivität der Biomasse und somit auf die Reaktorleistung.

Der in den Methanreaktoren von Zuckerfabriken entstehende Kalk wirkt sich nicht nur negativ auf die Aktivität der Biomasse aus, sondern beeinträchtigt auch die Betriebsstabilität und Effektivität von Anaerobanlagen. Ein hoher Kalkgehalt führt zu einer erhöhten Beanspruchung der Pumpen und der Rührer, behindert die Durchmischung im Reaktor (Dauber, 1993) und bewirkt eine Reduzierung des effektiven Reaktorvolumens durch Kanal- und Totraumbildung (Tscherisch und Zoetemeyer 1984). Außerdem stört ein hoher Kalkgehalt die Sedimentation kleiner Agglomerate im Absetzer („hindered settling“), was zum Austrag von Biomasse in die nachgeschaltete Belebung führen (Frenzel 1993) und schwerwiegende Prozeßstörungen durch verstopfte Rohrleitungen und Pumpen verursachen kann.

Um sowohl eine möglichst hohe Effizienz als auch eine möglichst hohe Betriebssicherheit des Methanreaktors zu erzielen, muß die Kalkkonzentration im Reaktor



konstant niedrig gehalten werden. Dazu bieten sich für die anaerobe Abwasserreinigung in der deutschen Zuckerindustrie zwei Lösungsstrategien an:

- ein möglichst geringer Calciumgehalt im Zulauf zum Methanreaktor  
Iza et. al. (1990) stellten bei Calciumkonzentrationen im Zulauf unter 350 mg/l keine nennenswerte Kalkausfällung im Methanreaktor fest.
- kontinuierliche Entfernung des gebildeten Kalks aus dem Methanreaktor

Ein möglichst geringer Calciumgehalt im Abwasser kann durch reduzierten Einsatz oder vollständigen Ersatz der bei der Alkalisierung des Schwemmwassers eingesetzten Kalkmilch erreicht werden. Folgende betriebliche Maßnahmen wären geeignet die Calciumkonzentration im Zulauf des Methanreaktors zu senken (Wittenberg, 1996):

- genaue Kontrolle des pH-Werts im Schwemmwasserkreislauf und darauf ausgelegte Kalkmilchzugabe
- Minimierung der Wärmezufuhr zum Schwemmwasserkreislauf
- Einleitung des Preßwassers aus dem Grünbesatz der Rüben direkt in den Versäuerungsteich statt in den Schwemmwasserkreislauf

Der Ersatz der Kalkmilch durch andere Alkalisierungsmittel, z. B. Natronlauge, wie es in den Niederlanden praktiziert wird, bedeutet einen deutlichen Kostenanstieg. Die von Mösche (1998) für anaerobe Fließbettreaktoren vorgeschlagene Verdünnung des Zulaufs mit schwachbelasteten und calciumfreien Kondensat eignet sich aufgrund zu hoher hydraulischer Belastung nicht für die hier betrachteten Systeme mit suspendiertem Schlamm und nachgeschalteter Absetzeinheit.

Für Methanreaktoren, die nach dem Kontaktschlammverfahren betrieben werden, bietet sich demnach neben den von Wittenberg (1996) vorgeschlagenen Methoden zur Reduzierung des Calciumgehalts im Zulauf nur die kontinuierliche Entfernung des gebildeten Kalks an, um die Kalkkonzentration im Reaktor zu minimieren. Dies läßt sich sinnvoll durch den Einsatz von Hydrozyklonen erreichen (s. Kap. 4.5.2).

#### **4.5.2 Zum sinnvollen Einsatz von Hydrozyklonen in der anaeroben Reinigung von Zuckerfabriksabwasser**

Hydrozyklone eignen sich nicht, um gängige Sedimentationseinheiten, wie Absetzbecken oder Lamellenklärer zu ersetzen. Die Konzentrierungskurven (Abb. 4-7 u. 4-9) zeigen, daß mit einem einfachen Hydrozyklon Anaerobschlamm zwar im Unterlauf konzentriert aber nicht ausreichend im Oberlauf abgereichert werden kann. Dies liegt an der geringen Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und abzuscheidenden Partikel, vor allem bei lockeren Bakterienagglomeraten. Der Einsatz von Hydrozyklonen als Klärapparat ist in der anaeroben Abwasserreinigung mit vertretbarem Aufwand somit nicht realisierbar.

Nach Thorwest (1992, 1994) können Hydrozyklone zur Ergänzung von Absetzbecken und Lamellenklächern dienen, um die Biomassekonzentration im Methanreaktor und damit die Abbauleistung zu erhöhen. Da die Abscheideergebnisse einer einstufigen Anlage für den technischen Einsatz nicht ausreichen, schlägt Thorwest die Einbindung einer dreistufigen Zyklonanlage zwischen Methanreaktor und Sedimentationseinheit vor und berechnet dafür je nach Schaltungsvariante Biomassesteigerungen im Reaktor von bis zu 78 %. Bei den Berechnungen geht Thorwest davon aus, daß der zweite und dritte Hydrozyklon die gleichen Konzentrierungsfaktoren erzielen, wie der erste Zyklon. In Wirklichkeit, das zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit (s. Kap. 4.2.2), ist aber schon der Konzentrierungseffekt des zweiten Zyklons deutlich geringer als der des ersten. Desweiteren kann die Vorkonzentrierung des Anaerobschlammes mit Hydrozyklonen nur bei Überlastung der Absetzbecken bzw. des Lamellenklärers zu einem verbesserten Biomasserückhalt und damit zu einer Biomassekonzentrierung im Reaktor führen. Bei herkömmlichen Anaerobanlagen wird unter Normalbedingungen deutlich weniger als ein Prozent des Schlammes in Form von sehr feinen Partikeln über die Sedimentationseinheit aus dem System ausgetragen. Diese sehr feinen Partikel lassen sich auch mit Hydrozyklonen aufgrund deren geringer Klärwirkung nicht im System zurückhalten. Die Vorkonzentrierung der Biomasse mit einer dreistufigen Hydrozyklonanlage nach Thorwest, führt zwar zu einer Entlastung der Sedimentationseinheit, unter normalen Betriebsbedingungen aber nicht zu einer Erhöhung der Biomassekonzentration und somit auch nicht zu einer Leistungssteigerung des Reaktors. Das alleinige Ausnutzen der Eindickwirkung von Hydrozyklonen zur Vorkonzentrierung eines Teils des Schlammes macht daher technisch wenig Sinn.

Mit Hydrozyklonen lässt sich der Anaerobschlamm aber nicht nur konzentrieren, sondern auch fraktionieren. Gerade in dieser Eigenschaft liegt das eigentliche Anwendungspotential von Hydrozyklonen in der anaeroben Reinigung von Zuckerfabriksabwasser.

Der in den Methanreaktoren von Zuckerfabriken entstehende Kalk beeinträchtigt die Leistung und Betriebsstabilität des Reaktors. Um den Kalkgehalt und damit die angesprochenen Probleme zu minimieren, wird beim heutigen Stand der Technik von Zeit zu Zeit Anaerobschlamm während des Reaktorbetriebs aus dem System abgezogen und der Reaktor nach einigen Kampagnen zum Teil entleert. Dabei wird das Biomasse-Kalk-Gemisch nach Trockenlegung und sicherheitsbedingter Flutung des Reaktors mit Stickstoff „bergmännisch“ abgebaut. Das Entleeren des Reaktors erfordert wegen des im Reaktor gebildeten Methans einen hohen Sicherheitsaufwand, ist sehr arbeits- und kostenintensiv und führt oft zu kostspieligen Beschädigungen der Innenbeschichtungen der Reaktorwände. Zudem wird der Schlamm unselektiv aus dem System entsorgt, d. h. es wird nicht nur Kalk, sondern auch ein erheblicher Anteil an Biomasse und damit biologische Aktivität aus dem System entfernt. Die Leistung des Reaktors zu Beginn der Kampagne, die einer Entleerung folgt, ist daher zunächst gering.

Mit einem zwischen Methanreaktor und Sedimentationseinheit eingebauten Hydrozyklon können kontinuierlich und selektiv große Agglomerate mit hohem Kalk- und geringen Biomasseanteil aus dem System ausgeschleust und somit der Kalkgehalt im System niedrig gehalten werden. Die in den großen, ausgeschleusten Agglomeraten enthaltene Biomasse ist, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, gerade die Biomasse mit der geringsten spezifischen Aktivität. Gleichzeitig führt der geringe Kalkgehalt im Methanreaktor zu einer höheren spezifischen Aktivität der Bakterienagglomerate.

Zur selektiven Abtrennung großer Agglomerate mit hohem Kalkanteil und geringer Aktivität ist ein einfacher Hydrozyklon ausreichend. Eleganter ist aber der vom Institut für Verfahrens- und Kerntechnik der TU Braunschweig entwickelte **Multiple Solids Fractionating (MSF-)** Hydrozyklon. Mit diesem Zyklon können nicht nur große, wenig aktive Partikel über den tangentialen Ablauf aus dem System entfernt, sondern es kann zusätzlich über den Unterlauf auch Biomasse konzentriert werden. So wird sowohl die fraktionierenden als auch die konzentrierende Wirkung mit einem einzigen Zyklon ausgenutzt (Abb. 4-20).

Abb. 4-21 zeigt die simulierten Verläufe der Entwicklung von aTS, oTS und der maximalen Reaktorleistung für eine anaerobe Abwasserreinigungsanlage mit eingebauten Hydrozyklon und eine herkömmliche Anlage ohne Zyklon. Grundlagen für die Simulation sind die in Tabelle 4-4 angegebenen Parameter und Werte. Der

Rücklaufvolumenstrom vom Absetzer zum Methanreaktor beträgt 100 % des Eingangsvolumenstroms. 10 % des Volumenstroms vom Methanreaktor zum Absetzer werden kontinuierlich durch den Zyklon geleitet, davon werden wiederum 10 % über den tangentialen Ablauf aus dem System abgezogen und weitere 20 % über den Unterlauf konzentriert und direkt in den Methanreaktor zurückgeführt. Die restlichen 70 % des Volumenstroms werden über den Oberlauf des Hydrozyklons in den Absetzer geleitet (Abb. 4-20). Als Konzentrierungsverhältnisse wurden entsprechend den Versuchsergebnissen (vgl. Kap. 4.2.3) 1,10 für die organischen Bestandteile und 2,25 für die anorganischen Bestandteile (Kalk) angesetzt.

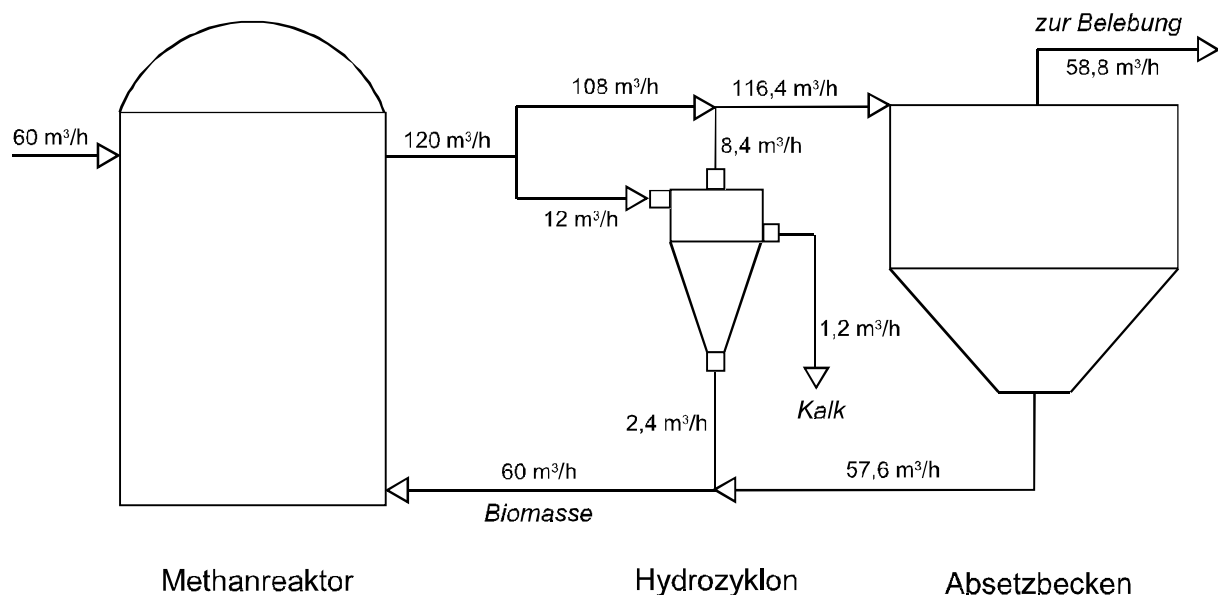


Abb. 4-20: Anaerobanlagen mit eingebautem Hydrozyklon (Größenverhältnisse entsprechen nicht der Realität)

Mit einer solchen Hydrozyklonanlage kann innerhalb einer Kampagne die Kalkmenge im Reaktor um 60 % reduziert (Abb. 4-21) werden. Desweiteren wird mit dem Zyklon die Kalkkonzentration im Reaktor nach einer gewissen Anlaufphase konstant gehalten, während bei einer herkömmlichen Anlage ohne Zyklon die Kalkkonzentration kontinuierlich zunimmt. Die oTS-Konzentration und damit die Menge an Biomasse im Reaktor wird dagegen durch den Zyklon nur um 28 % reduziert. Aufgrund der im Vergleich zum herkömmlichen System ohne Zyklon deutlich geringeren Kalkmenge im Reaktor besitzt die Biomasse eine höhere spezifische Aktivität. Die Abnahme der oTS-Konzentration im Reaktor um 28 % führt somit nicht zu einer gleich großen Abnahme der maximal möglichen Reaktorleistung, sondern zu einer nur um 10 % geringeren maximal möglichen Reaktorleistung am Ende der ersten Kampagne.

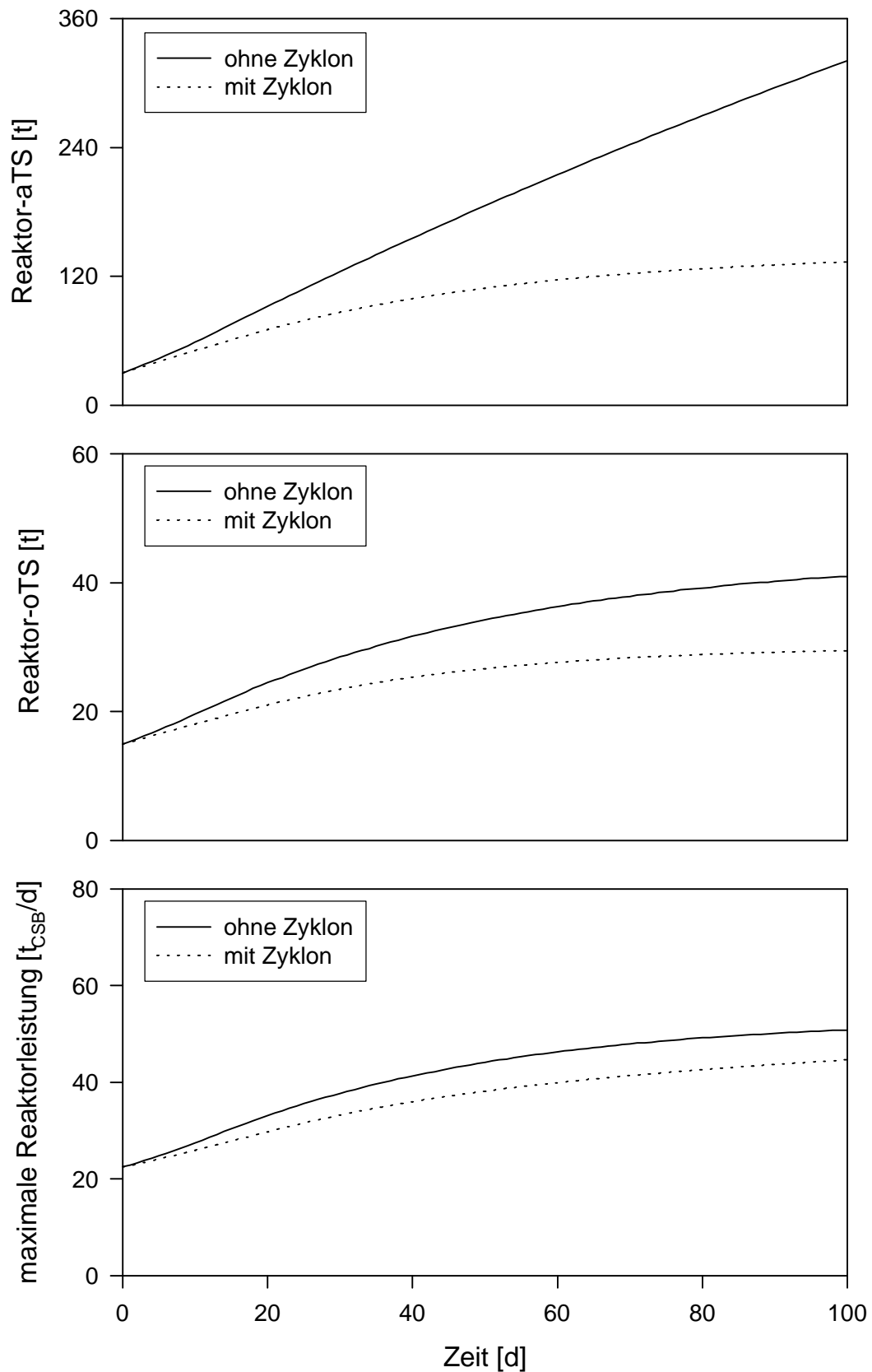


Abb. 4-21: Vergleich der Entwicklung von aTS, oTS und maximaler Reaktorleistung ohne und mit Einsatz eines Hydrozyklons

Bei weiteren Kampagnen oder längerem Reaktorbetrieb nimmt die Kalkmenge im Methanreaktor eines herkömmlichen Systems weiter zu, während sie bei Einsatz des Zyklons konstant niedrig gehalten wird. Dies führt dazu, daß beim herkömmlichen System die spezifische Aktivität der Biomasse stetig sinkt, während sie beim System mit Zyklon konstant bleibt. Der Einsatz von Zyklonen zur Kalkabtrennung führt zwar zu einer etwas langsameren Entwicklung der Reaktorleistung, nicht aber zu einer generell geringeren Reaktorleistung. Schon in der Mitte der zweiten Kampagne übersteigt die maximal mögliche Reaktorleistung beim Einsatz von Zyklonen diejenige herkömmlicher Systeme.

Bei Einsatz des Zyklons liegen organische und anorganische Bestandteile in den Bakterienagglomeraten im Mittel im Verhältnis 1 zu 4 vor, was zu einer guten Stabilität (Costerton et al., 1987; Turakhia und Characklis, 1988) und Absetzbarkeit der Agglomerate im Absetzbecken führt. Im Zyklon wird die Biomasse zudem entgast, was die Absetzbarkeit der Agglomerate zusätzlich verbessert.

Zusammenfassend bietet der hier vorgeschlagene Einbau des MSF-Hydrozyklons zwischen Methanreaktor und Absetzbecken folgende Vorteile:

- deutliche Reduzierung der Kalkmenge im Reaktor
- nach einer Anlaufphase konstante Kalkkonzentrationen im Reaktor
- höhere spezifische Aktivität der Biomasse
- Vorkonzentrierung der Biomasse über den Unterlauf
- zusätzliche Entgasung der Biomasse im Zyklon
- Entlastung des Absetzbeckens durch geringere Belastung und zusätzliche Entgasung der Biomasse
- höhere Betriebsstabilität der Anlage
- geringerer Wartungsaufwand und geringere Wartungskosten für den Methanreaktor
- stabiler Betrieb, kein Leistungseinbruch durch bergmännischen Abbau von Kalkablagerungen

Als negativ läßt sich nur die etwas langsamere Entwicklung der Reaktorleistung anführen, was sich allerdings nur in der ersten Kampagne nach Inbetriebnahme des Zyklons auswirkt. Je länger die Anlage betrieben wird, um so positiver wirkt sich der Einsatz des Zyklons aus.

Der Einbau von Hydrozyklonen in bestehende Anlagen sollte problemlos erfolgen können, da die Zykclone nur einen sehr geringen Platzbedarf haben. Für die hier betrachtete Anlage mit einem maximalen Volumenstrom zum Reaktor von  $60 \text{ m}^3/\text{h}$ , reichen bereits sechs parallel geschaltete MSF-Hydrozyklone aus, wie sie in dieser Arbeit verwendeten wurden. Zur Erinnerung: diese Zykclone haben eine Höhe von ca. 30 cm und einem maximalen Durchmesser von 15 cm.

Die Baukosten für die Zykclone sind aufgrund der geringen Größe, des geringen Materialaufwands und der einfachen Bauweise sehr günstig. Auch die Kosten für den Anschluß der Zykclone an einen Bypass der bereits bestehenden Leitung zwischen Methanreaktor und Absetzbecken sind eher gering. Der größte Kostenanteil entfällt auf die Anschaffung und den Betrieb einer zur Überwindung des Druckverlusts in den Zyclonen erforderlichen Pumpe. Verglichen mit den Kosten, die beim herkömmlichen „bergmännischen Abbau“ des Kalks im Methanreaktor entstehen und nach Hersteller- und Betreiberangaben bis zu mehreren hunderttausend D-Mark betragen können, sind diese Ausgaben allerdings gering. Bei Reaktoren ohne Totzonen und guter Durchmischung sind die Kosten für den Einsatz des Hydrozyklons, bis auf die Betriebskosten für die Pumpe, einmalige Ausgaben. Bei herkömmlichen System muß nach einigen Jahren Betrieb der Reaktor aufgrund der zunehmenden Kalkkonzentration wieder entleert werden. Des weiteren muß noch geprüft werden, ob vielleicht auf eine Pumpe verzichtet werden kann und der hydrostatische Druck ausreicht, um den Druckverlust im Zyklon zu kompensieren.

Die Meßergebnisse und Simulantionen zeigen, daß der Einsatz von Hydrozyklonen als Ergänzung bestehender Anaerobanlagen vielversprechend ist. Der endgültige Beweis muß aber durch den langfristigen Betrieb einer solchen Anlage noch erbracht werden. Hier bietet sich aufgrund der geringen Ausmaße der Zykclone gleich ein Probelauf an einer großtechnischen Anlage an.

## 5 Wechselwirkungen beim kombinierten Abbau mehrerer Säuren im Methanreaktor

### Kinetische Analyse

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen verschiedener Abbauprozesse und somit zur besseren Wiedergabe der realen Vorgänge in einem Methanreaktor wurden nicht nur Batchversuche mit Einzelsubstraten, sondern auch Versuche mit Substratgemischen durchgeführt. Als Komponenten des Substratgemischs wurden Essig-, Propion- und n-Buttersäure gewählt. Diese Säuren sind die Hauptkomponenten von versäuerten Zuckerfabriksabwasser. Da Milchsäure nur, wie bereits in Kapitel 3 ausführlich dargestellt, bei unzureichender Versäuerung in den Methanreaktor gelangt, spielt sie bei der Untersuchung der Wechselwirkungen verschiedener Abbauprozesse im Methanreaktor eine untergeordnete Rolle. Der Einfluß der Milchsäure wurde daher bei den folgenden Betrachtungen außer Acht gelassen. Anhand der aus der Literatur bekannten Abbaupfade wurde zunächst das in Abb. 5-1 dargestellte Abbauschema für den kombinierten Abbau von Essig-, Propion- und n-Buttersäure aufgestellt. Eine Isomerisierung der gradkettigen n-Buttersäure zur verzweigten iso-Form (Jördening, 1987; Gourdon et al., 1989; Mösche 1998) wurde dabei berücksichtigt. Desweiteren wurde davon ausgegangen, daß ein Abbau von Buttersäure nur über die gradkettige Form stattfindet und keine direkte Umsetzung von i-Buttersäure in Essigsäure möglich ist (Lema et al, 1988; Matthies u. Schink, 1992; Wu et al., 1996; Mösche 1998).

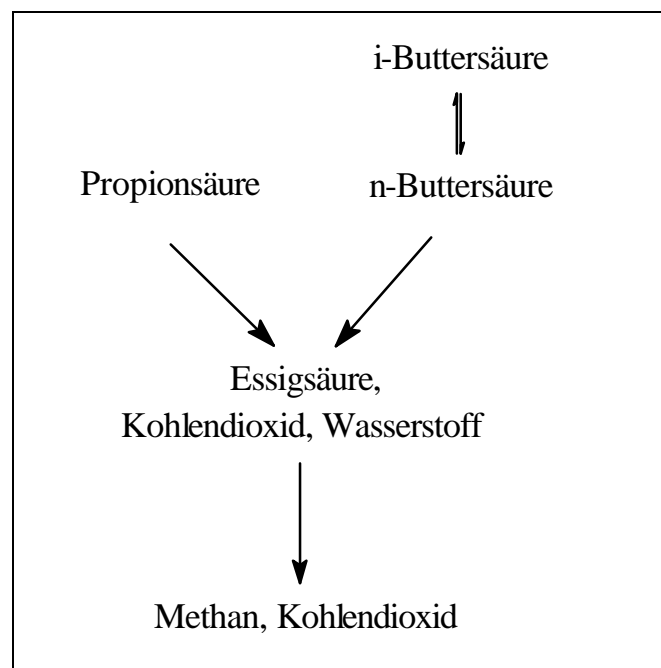


Abb. 5-1: Schema zum kombinierten Abbau von Essig-, Propion- und n-Buttersäure



Aus diesem Schema abgeleitet, ergeben sich unter Voraussetzung der Gültigkeit der MICHAELIS-MENTEN-Beziehung die Differentialgleichung 5-1 bis 5-4. Die Gleichung 5-1 beschreibt den Abbau von Propionsäure. Die Bildung von i-Buttersäure durch Isomerisierung aus n-Buttersäure lässt sich nach Mösche (1998) über die Gleichgewichtskonstante  $K_{Gl,But}$  (Gl. 5-2) beschreiben. Die Differentialgleichung 5-3, die die zeitliche Änderung der Konzentration an n-Buttersäure beschreibt, enthält neben dem Isomerisierungsterm noch einen weiteren Term, der den Abbau von n-Buttersäure zu Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff wiedergibt. Die zeitliche Änderung der Essigsäurekonzentration ergibt sich aus dem Abbau von Essigsäure zu Kohlendioxid und Methan und der Essigsäurebildung aus Propion- und n-Buttersäure (Gl. 5-4).

$$\frac{d \text{ Prop}}{dt} = - \left[ \frac{v_{\max, \text{Prop}} \cdot \text{Prop}}{K_{M, \text{Prop}} + \text{Prop}} \right] \quad (\text{Gl. 5-1})$$

$$\frac{d \text{ iBut}}{dt} = \left[ \frac{v_{\max, \text{iBut}} \cdot \left( 1 - \frac{\text{iBut}}{\text{nBut} \cdot K_{Gl, \text{But}}} \right)}{1 + \frac{K_{M, \text{iso}, \text{nBut}}}{\text{nBut}} \cdot \left( 1 + \frac{\text{iBut}}{K_{M, \text{iso}, \text{iBut}}} \right)} \right] \quad (\text{Gl. 5-2})$$

$$\frac{d \text{ nBut}}{dt} = - \left[ \frac{v_{\max, \text{iBut}} \cdot \left( 1 - \frac{\text{iBut}}{\text{nBut} \cdot K_{Gl, \text{But}}} \right)}{1 + \frac{K_{M, \text{iso}, \text{nBut}}}{\text{nBut}} \cdot \left( 1 + \frac{\text{iBut}}{K_{M, \text{iso}, \text{iBut}}} \right)} \right] - \left[ \frac{v_{\max, \text{nBut}} \cdot \text{nBut}}{K_{M, \text{nBut}} + \text{nBut}} \right] \quad (\text{Gl. 5-3})$$

$$\frac{d \text{ Ace}}{dt} = \left[ \frac{v_{\max, \text{nBut}} \cdot \text{nBut}}{K_{M, \text{nBut}} + \text{nBut}} \right] + \left[ \frac{v_{\max, \text{Prop}} \cdot \text{Prop}}{K_{M, \text{Prop}} + \text{Prop}} \right] - \left[ \frac{v_{\max, \text{Ace}} \cdot \text{Ace}}{K_{M, \text{Ace}} + \text{Ace}} \right] \quad (\text{Gl. 5-4})$$

Das Differentialgleichungssystem bezieht sich zur Vereinfachung nur auf die Umsetzung der organischen Säuren. Nicht enthalten sind die Gleichungen für die Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Propion- und n-Buttersäure sowie die Gleichung für Methan, die sich additiv aus der Abbaureaktion von Essigsäure und der Methanbildung aus Kohlendioxid und Wasserstoff zusammensetzt. Die Zulässigkeit dieser Vereinfachung wird im folgenden noch diskutiert werden.

Schon die ersten Batch-Versuche zum gleichzeitigen Abbau von Propion- und n-Buttersäure zeigten, daß das Modell und damit das Differentialgleichungssystem nicht ausreicht, um alle Reaktionen ausreichend zu beschreiben. Neben der erwarteten intermediären Bildung von Essig- und i-Buttersäure wurden noch zwei weitere Säuren gebildet.

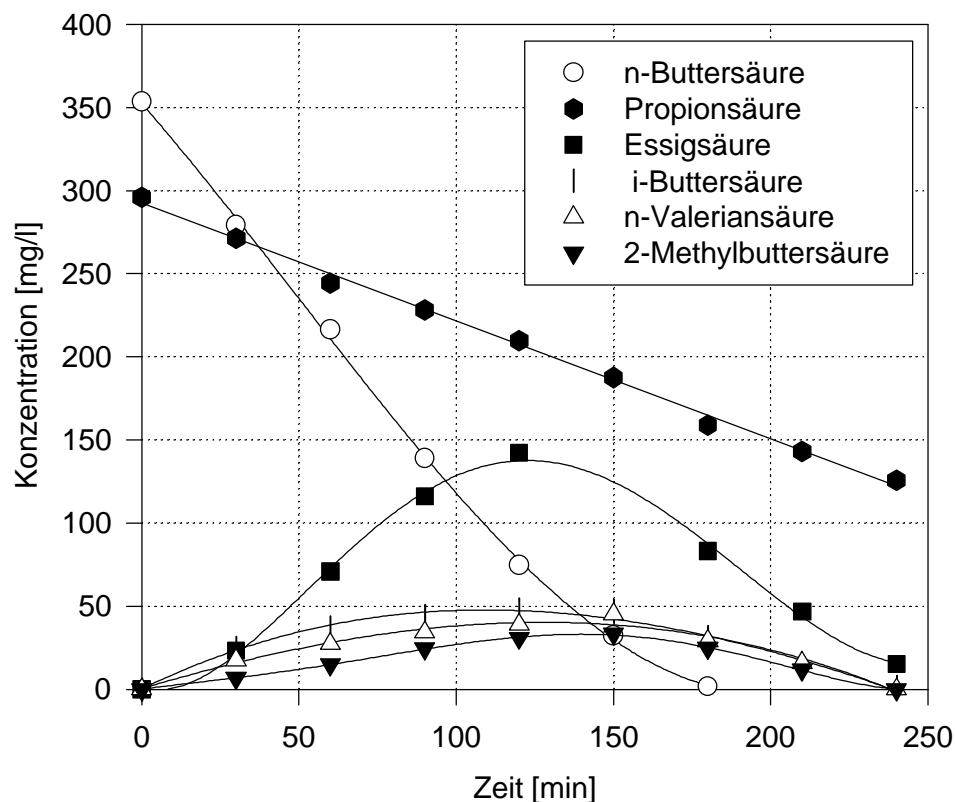


Abb. 5-2: kombinierter Abbau von Propion- und n-Buttersäure

Die eine entstandene Säure wurde als n-Valeriansäure identifiziert. Auch bei der zweiten Säure handelte es sich um eine organische Säure mit fünf Kohlenstoffatomen, allerdings in einer verzweigten Form: 2-Methylbuttersäure oder i-Valeriansäure. Der Unterschied zwischen diesen beiden Säuren besteht nur in der Stellung der Methylgruppe. Sie lassen daher analytisch innerhalb eines Säurengemischs, so wie es während des Batch-Versuchs entsteht, mit gängigen Methoden nur sehr aufwendig unterscheiden. Als einfache Möglichkeit zur Unterscheidung der beiden Säuren stellte sich die untersuchte Bakterienmischpopulation (der Methanschläm) selbst heraus. Nur 2-Methylbuttersäure nicht aber i-Valeriansäure wurde durch die Mikroorganismen abgebaut (Abb. 5-3). Die intermediär, während des gleichzeitigen Abbau von Butter- und Propionsäure, gebildete verzweigte C5-Säure ist daher 2-Methylbuttersäure.

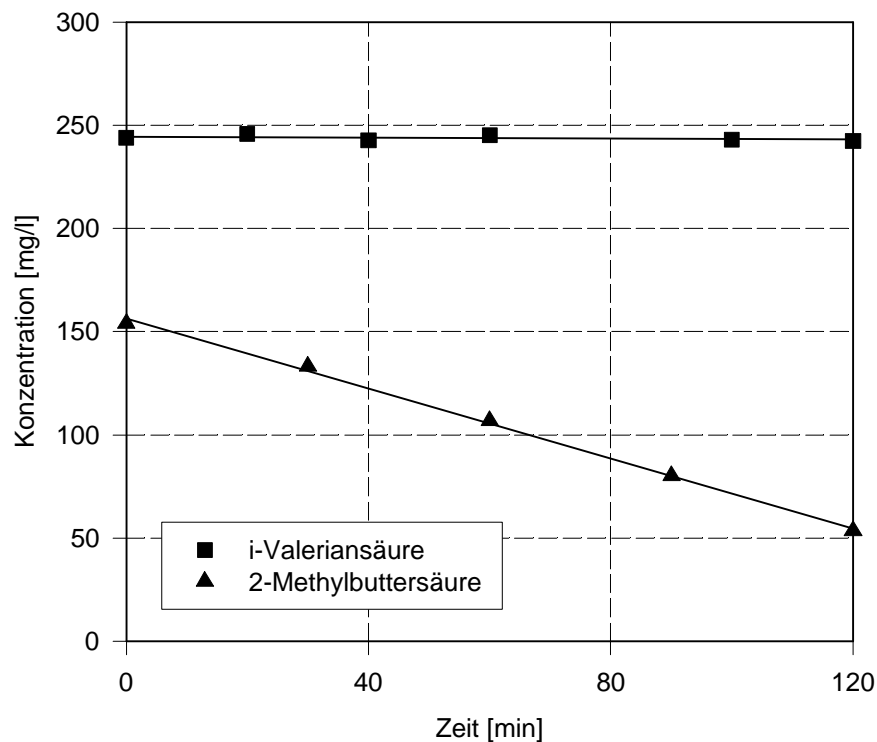


Abb 5-3: Abbauverhalten von i-Valeriansäure und 2-Methylbuttersäure

Während des Säureabbaus werden somit intermediär längerkettige organische Säuren gebildet (vgl. Wu et al., 1993). Zur Klärung des Mechanismus zur Bildung der C5-Säuren wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Während des Abbaus von Gemischen aus Essig- und Propionsäure bzw. Essig- und n-Buttersäure konnte keine intermediäre Bildung von 2-Methylbuttersäure und n-Valeriansäure festgestellt werden.

Diese Zwischenproduktbildung trat aber beim gleichzeitigem Abbau von Propion- und Buttersäure auf. Daraufhin wurde untersucht, ob die Bildung der C5-Säuren vom Konzentrationsverhältnis zwischen n-Butter- und Propionsäure abhängt. Wurde bei gleichbleibender Startkonzentration von n-Buttersäure die Anfangskonzentration der Propionsäure verringert, so nahm auch die maximal gebildete Konzentration an 2-Methylbuttersäure und n-Valeriansäure ab (Tab. 5-1). Der gleiche Effekt wurde auch festgestellt, wenn bei gleichbleibender Anfangskonzentration von Propionsäure die Konzentration der Buttersäure verringert wurde.

Tab. 5-1: Abhängigkeit der gebildeten Mengen von n-Valeriansäure und 2-Methylbuttersäure von der Startkonzentration von Propion- und n-Buttersäure

Startkonzentration		maximal gebildete Menge an	
Propionsäure [mg/l]	n-Buttersäure [mg/l]	n-Valeriansäure [mg/l]	2-Methylbuttersäure [mg/l]
300	600	46	43
200	600	36	32
100	600	22	18
300	400	45	34
300	100	16	10

Demnach entstehen die C5-Säuren entweder aus der direkten Kombination beider Edukte oder durch Reaktion eines Edukts mit einem Abbauprodukt des zweiten Edukts, wie z. B. Essigsäure. Eine intermediäre Essigsäurebildung konnte während des gleichzeitigen Abbaus von Propion- und Buttersäure nachgewiesen werden (Abb. 5-2). Denkbar wären folgende Reaktionen: die direkte Umsetzung von Propion- mit n-Buttersäure zur C5-Säure unter Abspaltung von Essigsäure (Gl. 5-5) oder eine Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation (Gl. 5-6), wie sie von Smith und McCarty (1989 a,b) vorgeschlagen wurde.



Nach Smith und McCarty (1989 a,b) wird eine Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation und dadurch die Reduktion der Propionsäure zur C5-Säure durch hohe Wasserstoffpartialdrücke energetisch begünstigt. Dies wird durch den gleichzeitigen Abbau von n-Buttersäure zu Essigsäure und Wasserstoff erreicht. Um zwischen den Reaktionen 5-5 und 5-6 unterscheiden zu können, wurde Butyrat als Wasserstoffquelle durch Formiat ersetzt. Beim anaeroben Abbau wird Formiat nach Gleichung 5-7 umgesetzt und es entsteht molekularer Wasserstoff. Unter diesen Bedingungen ist nur noch die Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation (Gl. 5-6) aber keine direkte Reaktion zwischen Propionat und Butyrat (Gl. 5-5) möglich.



Eine gleichzeitige Umsetzung von Propionsäure und Ameisensäure führte zu keiner intermediären Bildung der C5-Säuren, obwohl durch die Umsetzung der Ameisensäuren ein ausreichend hoher Wasserstoffpartialdruck erzeugt wurde. Durch den hohen Wasserstoffpartialdruck wurde jedoch der Propionsäureabbau vollständig gehemmt und die Konzentration an Propionsäure blieb konstant. Das heißt aber auch, daß intermediär keine Essigsäure gebildet wurde und somit auch keine Bildung der C5-Säuren nach Gleichung 5-6 erfolgen konnte. Der Versuch wurde deshalb unter Zusatz von Essigsäure wiederholt. In diesem Fall wurden 2-Methylbuttersäure und n-Valeriansäure gebildet, was auf einen Bildungsweg über die Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation (Gl. 5-6) hinweist. Neben den beiden C5-Säuren wurde aber intermediär auch n-Buttersäure gebildet (Abb. 5-4). Eine direkte Reaktion von Propion- und Buttersäure zu den C5-Säuren unter Abspaltung von Essigsäure ist deshalb durch dieses Ergebnis nicht auszuschließen. Sie scheint aber unwahrscheinlich, da sich auch das Entstehen von n-Buttersäure über eine Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdrucks (Gl. 5-8) erklären läßt. Eine Isomerisierung der n-Buttersäure zur Iso-Form wurde ebenfalls beobachtet.



Neben der Bildung der C5-Säuren wurde auch deren Abbau untersucht. Die Abbaugeschwindigkeit von n-Valeriansäure war etwa vierfach höher als die für 2-Methylbuttersäure. Der Abbau erfolgt über eine  $\beta$ -Oxidation zu Propion- und Essigsäure (McInerney et. al, 1981; Stieb und Schink, 1985). Eine intermediäre Propionsäurebildung wurde sowohl beim Abbau von n-Valeriansäure als auch bei der Umsetzung von 2-Methylbuttersäure beobachtet. Beim Abbau von n-Valeriansäure wurde zudem 2-Methylbuttersäure als Zwischenprodukt dedektiert, während umgekehrt keine Bildung von n-Valeriansäure nachgewiesen werden konnte. Zudem verhält sich die 2-Methyl-buttersäurebildung zur Bildung von n-Valeriansäure genauso wie die Isomerisierung von i-Buttersäure aus n-Buttersäure (Abb. 5-4). Die Bildung der verzweigten Form ist gegenüber dem Entstehen der gradkettigen Form zeitlich verzögert. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß parallel zur Buttersäure auch bei den C5-Säuren 2-Methylbuttersäure durch Isomerisierung aus n-Valeriansäure entsteht, während der Abbau nur über die unverzweigte Form (n-Valeriansäure) erfolgt.

Desweiteren wird angenommen, daß auch ausgehend von n-Buttersäure eine Kettenverlängerung durch Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation (Gl. 5-9) unter Bildung von C6-Säuren erfolgt (Smith und McCarty 1989 a,b; Mösche, 1998). Die C6-Säuren konnten mit dem vorhandenen analytischen System nicht erfaßt werden.

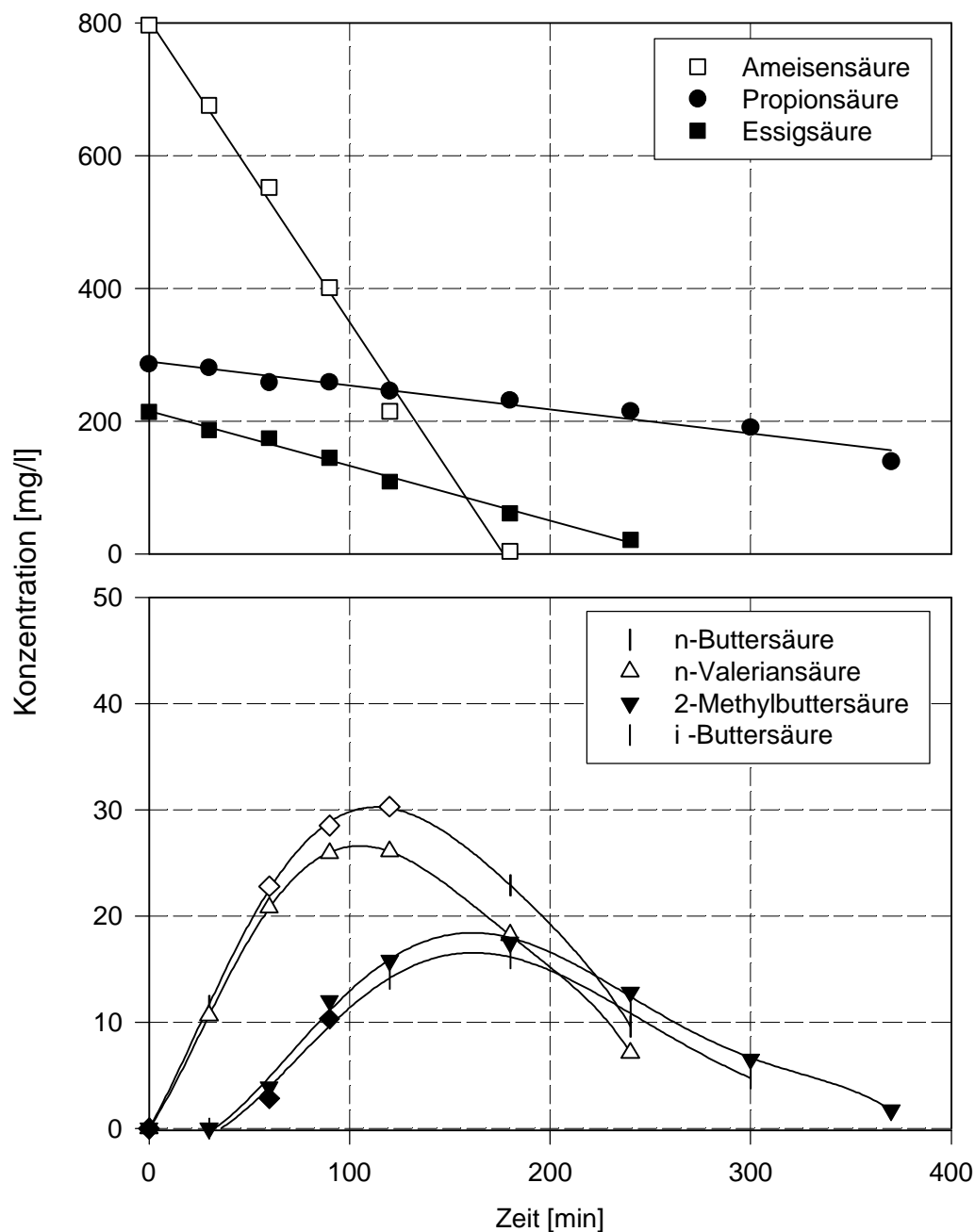
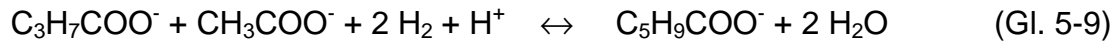


Abb. 5-4: kombinierter Abbau von Essig-, Propion- und Ameisensäure

Die Wechselwirkungen beim kombinierten Abbau von Essig-, Propion- und n-Buttersäure sind somit deutlich vielfältiger als zunächst angenommen und in Abbildung 5.1 dargestellt. Das Schema wurde daher um die in den vorherigen Absätzen dargestellten Reaktionen erweitert (Abb. 5-5). Da die C6-Säuren nicht gemessen werden konnten und Isomerisierungsreaktionen sowie Abbauwege noch nicht eindeutig geklärt sind, werden die gradkettige Säure und die verzweigten Formen unter dem Summenparameter „C6-Säuren“ zusammengefaßt. Zudem wird ein Abbau über einen  $\beta$ -Oxidations-Mechanismus zu n-Butter- und Essigsäure angenommen.

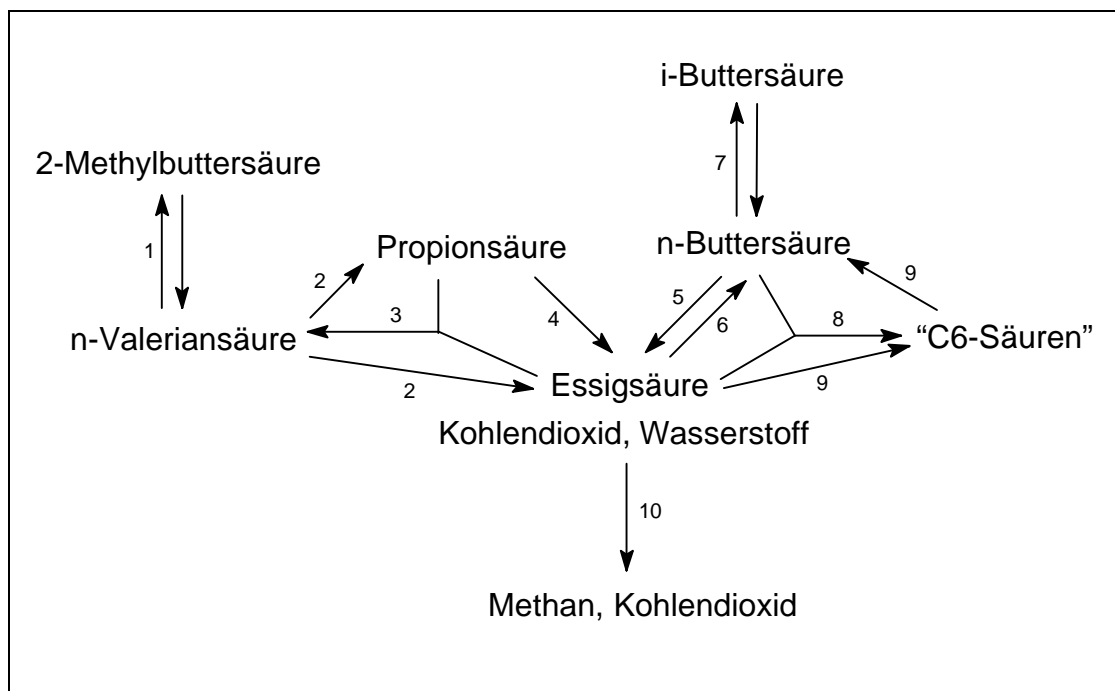


Abb. 5-5: erweitertes Schema zum kombinierten Abbau von Essig-, Propion- und n-Buttersäure unter Berücksichtigung der Umkehrung von  $\beta$ -Oxidationsreaktionen

Anhand dieses Schemas (Abb. 5-5) wurde ein Differentialgleichungssystem abgeleitet. Dieses System bezieht sich wiederum nur auf die Umsetzung der organischen Säuren und ist dadurch vereinfacht. Die Gleichungen für die Bildung von Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan sind nicht enthalten. Nach den Gleichungen 5-6, 5-8 und 5-9 müßte der Wasserstoff berücksichtigt werden. Eine Bestimmung der Wasserstoffkonzentration war aber mit den zur Verfügung stehenden analytischen Mitteln nicht möglich. Zudem stehen die organischen Säuren im Zentrum dieser Untersuchungen. Aus diesen Gründen wurde der Wasserstoff im folgenden Differentialgleichungssystem nicht berücksichtigt. Weitere Untersuchungen zum Einfluß des Wasserstoffs sollen an dieser Stelle vorgeschlagen werden. Sinnvoll wäre eine Variation der Ameisensäurekonzentration beim gleichzeitigen Abbau mit Propion-, n-Butter- oder Essigsäure. Wünschenswert wäre dabei eine direkte Messung der Wasserstoffkonzentration.

$$\frac{d \text{2Meth}}{dt} = \left[ \frac{v_{\max,1} \cdot \left( 1 - \frac{2\text{Meth}}{n\text{Val} \cdot K_{\text{Gl,Val}}} \right)}{1 + \frac{K_{\text{M},1,n\text{Val}}}{n\text{Val}} \cdot \left( 1 + \frac{2\text{Meth}}{K_{\text{M},1,2\text{Meth}}} \right)} \right] \quad (\text{Gl. 5-10})$$

$$\frac{d n\text{Val}}{dt} = - \left[ \frac{v_{\max,1} \cdot \left( 1 - \frac{2\text{Meth}}{n\text{Val} \cdot K_{\text{Gl,Val}}} \right)}{1 + \frac{K_{\text{M},1,n\text{Val}}}{n\text{Val}} \cdot \left( 1 + \frac{2\text{Meth}}{K_{\text{M},1,2\text{Meth}}} \right)} \right] + \left[ v_{\max,3} \cdot \frac{\text{Prop}}{K_{\text{M},3,\text{Prop}} + \text{Prop}} \cdot \frac{\text{Ace}}{K_{\text{M},3,\text{Ace}} + \text{Ace}} \right] - \left[ \frac{v_{\max,2} \cdot n\text{Val}}{K_{\text{M},2} + n\text{Val}} \right] \quad (\text{Gl. 5-11})$$

$$\frac{d \text{Prop}}{dt} = \left[ \frac{v_{\max,2} \cdot n\text{Val}}{K_{\text{M},2} + n\text{Val}} \right] - \left[ \frac{v_{\max,4} \cdot \text{Prop}}{K_{\text{M},4} + \text{Prop}} \right] - \left[ v_{\max,3} \cdot \frac{\text{Prop}}{K_{\text{M},3,\text{Prop}} + \text{Prop}} \cdot \frac{\text{Ace}}{K_{\text{M},3,\text{Ace}} + \text{Ace}} \right] \quad (\text{Gl. 5-12})$$

$$\begin{aligned} \frac{d \text{Ace}}{dt} = & \left[ \frac{v_{\max,2} \cdot n\text{Val}}{K_{\text{M},2} + n\text{Val}} \right] + \left[ \frac{v_{\max,4} \cdot \text{Prop}}{K_{\text{M},4} + \text{Prop}} \right] + \left[ \frac{v_{\max,5} \cdot n\text{But}}{K_{\text{M},5} + n\text{But}} \right] + \left[ \frac{v_{\max,9} \cdot \text{C6}}{K_{\text{M},9} + \text{C6}} \right] - \left[ v_{\max,3} \cdot \frac{\text{Prop}}{K_{\text{M},3,\text{Prop}} + \text{Prop}} \cdot \frac{\text{Ace}}{K_{\text{M},3,\text{Ace}} + \text{Ace}} \right] \\ & - \left[ \frac{v_{\max,6} \cdot \text{Ace}}{K_{\text{M},6} + \text{Ace}} \right] - \left[ v_{\max,8} \cdot \frac{n\text{But}}{K_{\text{M},8,n\text{But}} + n\text{But}} \cdot \frac{\text{Ace}}{K_{\text{M},8,\text{Ace}} + \text{Ace}} \right] - \left[ \frac{v_{\max,10} \cdot \text{Ace}}{K_{\text{M},10} + \text{Ace}} \right] \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5-13})$$



$$\frac{d iBut}{dt} = \left[ \frac{v_{\max,7} \cdot \left( 1 - \frac{iBut}{nBut \cdot K_{Gl,But}} \right)}{1 + \frac{K_{M,7,nBut}}{nBut} \cdot \left( 1 + \frac{iBut}{K_{M,6,iBut}} \right)} \right] \quad (Gl. 5-14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d nBut}{dt} = & - \left[ \frac{v_{\max,7} \cdot \left( 1 - \frac{iBut}{nBut \cdot K_{Gl,But}} \right)}{1 + \frac{K_{M,7,nBut}}{nBut} \cdot \left( 1 + \frac{iBut}{K_{M,7,iBut}} \right)} \right] + \left[ \frac{v_{\max,6} \cdot Ace}{K_{M,6} + Ace} \right] + \left[ \frac{v_{\max,9} \cdot C6}{K_{M,9} + C6} \right] \\ & - \left[ \frac{v_{\max,5} \cdot nBut}{K_{M,5} + nBut} \right] - \left[ v_{\max,8} \cdot \frac{nBut}{K_{M,8,nBut} + nBut} \cdot \frac{Ace}{K_{M,8,Ace} + Ace} \right] \end{aligned} \quad (Gl. 5-15)$$

$$\frac{d nC6}{dt} = \left[ v_{\max,8} \cdot \frac{nBut}{K_{M,8,nBut} + nBut} \cdot \frac{Ace}{K_{M,8,Ace} + Ace} \right] - \left[ \frac{v_{\max,9} \cdot C6}{K_{M,9} + C6} \right] \quad (Gl. 5-16)$$

Zur einfacheren Zuordnung der Parameter im Differentialgleichungssystem sind die Reaktionen in Abbildung 5-5 numeriert. Die Indices der Parameter im folgenden Gleichungssystem beziehen sich auf diese Numerierung. Die Reihenfolge der Säuren richtet sich nach der Anordnung im Schema 5-5, von links nach rechts.

Die Isomerisierung von n-Valeriansäure zu 2-Methylbuttersäure (Gl. 5-10) läßt sich in Analogie zur Isomerisierung von Buttersäure (Gl. 5-2) über die Gleichgewichtskonstante beschreiben. Die Differentialgleichung (Gl. 5-11), die die zeitliche Änderung der n-Valeriansäurekonzentration wiedergibt, enthält neben dem Isomerisierungsterm und dem Abbaubeterm noch einen weiteren Term, der die Bildung von n-Valeriansäure als Doppelsubstratkinetik aus Essig- und Propionsäure beschreibt (Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation).

Die Gleichung 5-12 setzt sich aus der Bildung von Propionsäure aus n-Valeriansäure und der Umsetzung von Propionsäure in Essigsäure und Valeriansäure zusammen. In Gleichung 5-13 gehen folgende Terme ein: Bildung von Essigsäure aus allen höheren Säure, Umsetzung durch Umkehr der  $\beta$ -Oxidation zu n-Valeriansäure, n-Buttersäure und zu den C6-Säuren sowie der Abbau zu Methan. Der zeitliche Verlauf der i-Buttersäurekonzentration wird über den Isomerisierungsterm (Gl. 5-14) beschreiben. Die Differentialgleichung (Gl. 5-15) für n-Buttersäure enthält den Isomerisierungsterm, die Terme für die Bildung aus Essigsäure (Umkehr der  $\beta$ -Oxidation) und aus den C6-Säuren sowie die Terme für die Umsetzung zu Essigsäure und zu den C6-Säuren. In die Gleichung für die C6-Säuren (Gl. 5-16) geht deren Bildung aus Butter- und Essigsäure sowie der Abbau der C6-Säuren ein.

Das Differentialgleichungssystem erweist sich als sehr viel komplexer als zunächst angenommen. Eine sensitive Bestimmung aller Parameter konnte wegen des sich daraus ergebenden experimentellen Aufwands im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Mit Mehensäurenkinetiken, bei denen der kombinierte Abbau mehrerer Säuren betrachtet wird, läßt sich die Aktivität eines Anaerobschlamms unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Abbauprozessen, z. B. Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation aufgrund hoher Wasserstoffkonzentrationen, bestimmen. Ob die Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation im Methanreaktor für dessen Betrieb und zur Bestimmung der Aktivität wirklich von Bedeutung ist, hängt von der Propion- und Buttersäurekonzentration im Reaktor ab. Bei dem hier betrachteten Kontaktschlammverfahren liegen die Konzentrationen der einzelnen Säuren im allgemeinen deutlich unter 100 mg/l. Die Versuche haben gezeigt, daß intermediär maximal 20 % der Propionsäure in C5-Säuren umgesetzt wird. Deren Konzentration ist somit immer vernachlässigbar klein. Die Bildung von C5- oder längererkettigen Säuren spielt daher beim

Kontaktschlammverfahren keine Rolle. Unter diesen Bedingungen ist auch der Wasserstoffpartialdruck gering und muß nicht berücksichtigt werden. Anders verhält es sich bei Hochleistungsverfahren zur anaeroben Abwasserreinigung wie Festbett- oder Fließbettreaktoren. Hier liegen im Ein- bzw. Anströmungsbereich die Konzentrationen an Propion- und Buttersäure oftmals über 1000 mg/l. Die durch Umkehrung der  $\beta$ -Oxidation gebildeten längerkettigen Säuren und die Wasserstoffkonzentration sind dann nicht mehr zu vernachlässigen und beeinflussen die Aktivität in diesem Bereich des Methanreaktors. Für solche Systeme bieten sich daher Batchversuche mit Substratgemischen als Ergänzung zu Einzelsäurekinetiken an.

## 6 Zusammenfassung

Für die Reinigung stark saccharidhaltiger Abwässer haben sich anaerobe Verfahren durchgesetzt. Eine konventionelle Anaerobanlage in der deutschen Zuckerindustrie besteht meist aus mehreren, teilweise in Reihe geschalteten Teichen und einem in der Regel nach dem Kontaktschlammverfahren betriebenen Methanreaktor als Endstufe. Optimierungsbedarf einer solchen Anlage besteht vor allem bei der Versäuerung auf den Teichen und bei der Ausschleusung von anorganischen Feststoffen (Kalk) im Methanreaktor.

Bereits im Schwemmwasserkreislauf von Zuckerfabriken, in denen der pH durch Zugabe von Kalkmilch auf Werte zwischen 10 und 12 eingestellt wird, wurde eine deutliche Umsetzung von Saccharose in Milchsäure nachgewiesen. Die Konzentration von Milchsäure im Schwemmwasser hängt weniger von der Gesamtbelastung des Schwemmwassers an organischen Substanzen als vielmehr von der Temperatur ab.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich Milchsäure als zentrales Zwischenprodukt bei der Hydrolyse und Versäuerung von Zuckerfabriksabwasser heraus. Es erfolgt zunächst ein Abbau der im Abwasser enthaltenen Zucker in Milchsäure. Diese Reaktion findet bereits zu großen Teilen im Schwemmwasserkreislauf statt. Die Milchsäure wird anschließend zu Essig-, Propion- und Buttersäure umgesetzt. Das durch die Umsetzung der Milchsäure gebildete Säurespektrum ist abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert und von der den Teichen zugeführten Fracht. Temperaturen unter 10 °C, ein pH unter 4,5 oder über 6,5 und geringe Frachten führen zu verstärkter Propionsäurebildung, während bei Temperaturen über 15 °C, pH-Werten zwischen 4,5 und 6,5 und hohen Frachten die Bildung von Essig- und Buttersäure begünstigt wird.

Essig- und Buttersäure sind im Gegensatz zur Propionsäure für Methanreaktoren leicht verwertbare Substrate. Bei Störungen des Methanreaktors mit hohen CSB-Werten im Ablauf, sind diese meistens auf erhöhte Propionsäurekonzentrationen im Reaktor zurückzuführen. Als Produkte der Hydrolyse und Versäuerung sind daher Essig- und Buttersäure anzustreben. Zu Beginn einer Zuckerkampagne dominiert aufgrund der noch geringen Belastung Propionsäure im Säurespektrum auf den Teichen, was zu einer Vermehrung/Ansiedlung von Propionsäure abbauenden Bakterien im Methanreaktor führt. Mit zunehmender CSB-Belastung im Laufe der Kampagne nimmt bei moderaten Außentemperaturen der Anteil von Propionsäure in den Teichen im Vergleich zu Essig- und Buttersäure ab. Die zunächst bei niedrigen Belastungen im Methanreaktor gebildeten Propionsäure abbauenden Bakterien werden so aufgrund des abnehmenden Anteils der Propionsäure am Versäuerungsspektrum auch bei höheren Frachten zu Ende der Kampagne nicht überlastet. Für die Aktivität und Stabilität von Methanreaktoren in

der Zuckerindustrie ist es daher von Vorteil, daß bei niedrigen Belastungen Propionsäure, bei hohen Belastungen Butter- und Essigsäure im Säurespektrum auf den Teichen dominieren. Empfindlich gestört wird dieses System vor allem durch Temperatureinbrüche, die eine schnelle Zunahme der Propionsäure auf den Teichen bewirken und somit zu einer Überlastung des Methanreaktors mit Propionsäure führen können.

Verhindert werden kann dies durch temperierbare, durchmischte Versäuerungsreaktoren. Durch geschlossene Systeme wird zudem die Geruchsbelästigung minimiert, die durch die organischen Säuren verursacht wird. Es wurde festgestellt, daß bei einer optimalen Temperatur von 37 °C die Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeit vier- bis zehnfach so hoch ist wie bei Temperaturen zwischen 15° C und 6 °C, wie sie während der Zuckerkampagne auf den Teichen vorherrschen. Das Volumen eines Reaktors kann damit deutlich geringer gewählt werden als das der Teiche. Das gemessende pH-Optimum für die Saccharoseumsetzungsgeschwindigkeit liegt bei 6,0. Die Vorteile des Versäuerungsreaktors, wie Steuerung des Säurespektrums durch Temperierung und Minimierung der Geruchsbelastung, werden nur dann ausgenutzt, wenn die organische Belastung des dem Reaktor zugeführten Abwassers hauptsächlich aus unversäuerten Zuckern und Milchsäure besteht. Dies wird nur erreicht, wenn das Abwasser möglichst direkt aus dem Schwemmwasserkreislauf, mit nur kurzen Abtrennzeiten für die im Schwemmwasser enthaltene Rübenerde, in den Versäuerungsreaktor geleitet wird.

Eine unzureichende Versäuerung ist durch einen hohen Milchsäureanteil im Säurespektrum gekennzeichnet. Gelangt Milchsäure in hohen Konzentrationen in den Methanreaktor, so setzen sich bei den Milchsäure abbauenden Mikroorganismen aus energetischen Gründen diejenigen durch, die Milchsäure in Propionsäure umsetzen (*Clostridium formicaceticum* oder *Desulvibrio vulgaris*). Dies führt zu einer zusätzlichen Belastung des Methanreaktors mit Propionsäure. Bei niedrigen Konzentrationen im Zulauf wird Milchsäure im Methanreaktor über den durch *Clostridium propionicum* katalysierten Weg in Essigsäure umgesetzt.

Die Bildung und Anreicherung von Kalk im Methanreaktor stellt beim Kontaktschlammverfahren ein Problem dar, da sie zu einer erhöhten Beanspruchung von Rührern und Pumpen und zu einer Reduzierung des effektiven Reaktorvolumens durch Kanal- und Totraumbildung führt. Die heute gängige Entsorgung des Kalks durch „bergmännischen Abbau“ des Methanschlamms erfordert einen hohen Sicherheitsaufwand und ist sehr arbeits- und kostenintensiv. Zudem wird durch den „bergmännischen Abbau“ der Schlamm unselektiv entsorgt, d. h. es wird nicht nur Kalk, sondern auch ein erheblicher Anteil an Biomasse und damit biologische Aktivität aus dem System entfernt.

Mit Hydrozyklonen läßt sich Schlamm aus Methanreaktoren fraktionieren. Aus unterschiedlichen Methanschlämmen wurden Fraktionen erzeugt, die sich in der Sinkgeschwindigkeit der Partikel unterschieden. Die Aktivität dieser Fraktionen bezüglich der Umsetzung verschiedener Substrate wie Essig-, Propion- und Buttersäure wurde bestimmt. Die spezifische, d. h. die auf die oTS bezogene Aktivität hängt von der Sinkgeschwindigkeit der Agglomerate ab. Kleine, lockere Agglomerate mit geringem Kalkanteil weisen eine höhere spezifische Aktivität auf als große, dichte Agglomerate mit hohem Kalkgehalt. Dies konnte auf abgestorbene Zellen im Innern der großen, dichten Agglomerate zurückgeführt werden. Die Sinkgeschwindigkeit der Agglomerate hängt von der Größe und Dichte und damit vom oTS/TS-Verhältnis der Agglomerate ab. Zwischen der Änderung der spezifischen Aktivität und der Änderung des oTS/TS-Verhältnisses besteht eine lineare Korrelation, die sich mit folgender Gleichung beschreiben läßt.

$$\Delta r_{\text{norm.,spez.}} = \tau \cdot \Delta(\text{oTS/TS})_{\text{norm.}} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

mit  $\tau = 0,3$  für Essig- und Propionsäure und  $\tau = 0,1$  für Buttersäure

Durch Einsatz von Hydrozyklonen zwischen Methanreaktor und Absetzbecken können kontinuierlich große Agglomerate mit hohem Kalkanteil und geringer Aktivität selektiv aus dem System abgezogen und somit die unerwünschte Anreicherung von Kalk im Methanreaktor minimiert werden. In Langzeitversuchen wurde festgestellt, daß bei einem kontinuierlichen Einsatz von Hydrozyklonen die Aktivität der Mikroorganismen durch die im Zyklon wirkende mechanische Belastung nicht beeinträchtigt wird.

Für einen industriellen Einsatz eignet sich besonders der vom Institut für Verfahrens- und Kerntechnik der TU Braunschweig entwickelte „**Multiple Solids Fractioning (MSF)-Hydrozyklon**“. Mit diesem Zyklon können in einem Schritt Kalkpartikel mit geringen Biomasseanteil aus dem System entfernt und mittlere Agglomerate mit hohem oTS/TS-Verhältnis und großer spezifischer Aktivität konzentriert und in den Methanreaktor zurückgeführt werden. Kleine Bakterienagglomerate mit geringer Sinkgeschwindigkeit und hoher spezifischer Aktivität werden zur Rückführung in den Reaktor im nachgeschalteten Absetzbecken abgetrennt. Mit aus der Literatur bekannten Werten für Bakterienwachstum und Aktivität, Auslegungs- und Betriebsparametern von Methanreaktoren, Betriebs- und Trennleistungsdaten des MSF-Hydrozyklons sowie der Korrelation zwischen oTS/TS-Verhältnis und spezifischer Aktivität (Gl. 6-1) wurde die Entwicklung von aTS, oTS und der Reaktorleistung einer industriellen Anlage bei Einsatz des MSF-Hydrozyklons modelliert. Anhand dieser Modellierung konnte gezeigt werden, daß bei Einsatz des Zyklons trotz kontinuierlichem Abzugs der Biomasse, die an großen Kalkpartikeln anhaftet, die Leistung dieses Systems bereits ab der zweiten Kampagne größer ist als die eines herkömmlichen Systems ohne Hydrozyklon.

Dies liegt am höheren  $oTS/TS$ -Verhältnis im Methanreaktor bei Einsatz des Zyklons und der damit höheren spezifischen Aktivität der Biomasse.

Zur Beschreibung von Wechselwirkungen verschiedener Abbauvorgänge wurde in Batchversuchen der gleichzeitige Abbau von Essig-, Propion- und n-Buttersäure durch Bakterienpopulationen aus Methanreaktoren untersucht. Der hohe Wasserstoffpartialdruck beim gleichzeitigen Abbau von Propion- und n-Buttersäure führt zu einer Umkehrung der  $\beta$ -Oxidationsreaktionen und damit zu längerkettigen Säuren wie Valerian- und Capronsäure. Desweiteren wurden Isomerisierungsreaktionen zu i-Buttersäure und 2-Methylbuttersäure festgestellt. Aus den Ergebnissen wurde ein Umsetzungsschema und daraus ein Differentialgleichungssystem entwickelt. Die Umkehrung der  $\beta$ -Oxidationsreaktionen spielt vor allem bei Festbett- und Fließbettreaktoren eine Rolle, bei denen die Konzentrationen von Propion- und n-Buttersäure im Ein- bzw. Anströmungsbereich oftmals über 1000 mg/l betragen. Für solche Systeme bieten sich daher bei der Bestimmung von Aktivitäten Batchversuche mit Substratgemischen als Ergänzung zu Einzelsäurekinetiken an.

## 7 Literatur

**Andrews J. F., Pearson E. A. (1965)**

Kinetics and characteristics of volatile acid production in anaerobic fermentation processes; International Journal of Air and Water Pollution 9, 439-461

**Aretz C. (1994)**

Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von anaeroben Fließbettreaktoren bei Einsatz verschiedener Trägermaterialien; Diplomarbeit, TU Braunschweig

**ATV-Arbeitsberichte (1990)**

Abwasser aus Zuckerfabriken; Korrespondenz Abwasser **37**, 285-289

**ATV-Arbeitsberichte (1994)**

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim anaeroben Abbau von organischen Verbindungen in Abwässern; Korrespondenz Abwasser **41**, 101-107

**Aivasidis (1989)**

Gegenüberstellung von ein- und zweistufiger Prozeßführung zur Reaktorauslegung bei der anaeroben Reinigung von Brennerreischlempen, gwf Wasser/Abwasser **130**, 3-14

**Balch W. E., Fox G. E., Magrum L. J., Woese C. R., Wolfe R. S. (1979)**

Methanogens: Reevaluation of a unique biological group; Microbiological Reviews **43**, 260-296

**van den Berg L. (1984)**

Developments in methanogenesis from industrial waste water; Canadian Journal of Microbiology **30**, 975-990

**Bohnet M., Buchholz K., Näveke R. (1995)**

Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen, in DFG-Forschergruppe „Biologische Prozesse mit dispersen Feststoffen“, Arbeitsbericht für den Zeitraum 01.03.1994-31.07.1995) an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, TU Braunschweig

**Bohnet M., Buchholz K., Näveke R. (1997)**

Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen, in DFG-Forschergruppe „Biologische Prozesse mit dispersen Feststoffen“, Arbeitsbericht für den Zeitraum 01.08.1995-31.07.1997) an die Deutsche Forschungsgemeinschaft; TU Braunschweig



**Bohnet M., Buchholz K., Näveke R. (2000)**

Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen, in DFG-Forschergruppe „Biologische Prozesse mit dispersen Feststoffen“, Abschlußbericht für den Zeitraum 01.03.1994-31.07.1998) an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, TU Braunschweig

**Boone D. R., Bryant M. P. (1980)**

Propionate-degrading bacterium; *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov.; from methanogenic ecosystems; Applied and Environmental Microbiology **40**, 626-632

**Boone D. R., Whitman W. B. (1988)**

Proposal of minimal standards for describing new taxa of methanogenic bacteria; International Journal of Systematic Bacteriology **38**, 212-219

**Bryant M. P., Wolin E. A., Wolin M. J., Wolfe R. S. (1967)**

*Methanobacillus omelianskii*, a symbiotic association of species of bacteria; Archiv für Microbiologie **59**, 20-31

**Bryant M. P., Campbell L. L., Reddy C. A., Crabill M. R. (1977)**

Growth of *Desulfovibrio* in lactate or ethanol media low in sulfate in association with H<sub>2</sub>-utilizing methanogenic bacteria; Applied and Environmental Microbiology **33**, 1162-1169

**Bullock G. R. (1984)**

The current status of fixation for electron microscopy; Journal of Microscopy **133**, 1-15

**Burkhardt C. (1995)**

Vergrößerung eines Fließbettsystems zur anaeroben Abwasserreinigung aus dem Labor- in den 1,0 m<sup>3</sup>- und 10 m<sup>3</sup>- Pilotmaßstab, Dissertation, TU Braunschweig

**Chemische Rundschau (1991)**

12., 1991

**Cohen A., Breure A. M., Van Angel J. G., Van Deursen A. (1980)**

Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose. I. Maximum COD-turnover rate during continuous operation; Water research **14**, 1439-1448.

**Cohen A. (1982)**

Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose. Dissertation Universität Amsterdam

**Cohen A., Van Gemert J. M., Zoetemeyer R. J., Breure A. M.**

Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble Carbohydrate containing Wastewater. *Process Biochemistry* **19**, 228-232

**Conrad R., Phelps T. J., Zeikus G. J. (1985)**

Gas metabolism evidence in support of the juxtaposition of H<sub>2</sub>-producing and methanogenic bacteria in sewage sludge and lake sediments; *Applied and Environmental Microbiology* **50**, 595-601

**Conrad R., Schink B., Phelps T. J. (1986)**

Thermodynamics of H<sub>2</sub>-consuming and H<sub>2</sub>-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions; *FEMS Microbiology Ecology* **38**, 353-360

**Costerton J. W., Cheng K.-J., Geesey G. G., Ladd T. I., Nickel J. C., Dasgupta M., Marrie T. J. (1987)**

Bacterial biofilms in nature and disease; *Annual Reviews of Microbiology* **41**, 435-464

**Daniels L., Sparling R., Sprott G. D. (1984)**

The bioenergetics of methanogenesis; *Biochimica et biophysica acta* **37**, 768-771

**Dauber, S. (1993)**

Einflußfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge; in Böhnke, B., Bischofsberger, W., Seyfried C. F. (Hrsg.), *Anaerobtechnik, Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 96-134

**Dinopoulou G., Thomasine R., Lester J. N. (1987)**

Anaerobic Acidogenesis of a Complex Waste Water: 1. The Influence of Operational Parameters on Reactor Performance. *Biotechnology and Bioengineering* **31**, 958-968

**Ferguson T., Mah R. (1987)**

Methanogenic Bacteria; in: Chynoweth D. P., Isaacson R. (Hrsg.), Anaerobic digestion of biomass; Elsevier Applied Science, London, 49-63

**Frenzel S. (1993)**

Entwicklung und Überprüfung von Beurteilungskriterien für die Anfahrphase und den Betrieb von Anaerobanlage zur Reinigung saccharidhaltiger Abwässer; Dissertation, TU Berlin

**Frenzel S., Mauch W. (1995)**

Beurteilungskriterien für den Betrieb von Anaerobanlagen zur Reinigung saccharidhaltiger Abwässer. Teil 1: Besondere Berücksichtigung der Hydrolyse und Versäuerungsstufe, Zuckerindustrie **120**, 400-406

**Gourdon R., Comel C., Vermannde P. und Véron J. (1989)**

Kinetics of acetate, propionate and butyrate removal in the treatment of a semi-synthetic landfill leachate on anaerobic filter, Biotechnology and Bioengineering **33**, 1167 - 1181

**Härtig C., Geyer W., Babel W. (1996)**

Trans-fatty acids in bacterial membranes - an indicator of enviromental stress?; Poster auf der 11. Frühjahrstagung der VAAM, Bayreuth

**Heijnen J. J. (1984)**

Technik der anaeroben Abwasserreinigung; Chem. Ing. Tech. **56**, 526-532

**Holt J. G., Krieg N. R., Sneath P. H. A., Staley J. T., Williams S. T. (1994)**

Bergey's manual of determanative bacteriology, 9. Auflage; Williams & Wilkins, Baltimore/Philadelphia/Hong Kong, 719-736

**Hoppe-Seyler F. (1886)**

Über Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure, Zeitschrift für Physiologie und Chemie **10**, 201-217

**Hoffmann-Walbeck H. P. (1984)**

Zuckerfabriksabwässer in Wilhelm Raabes „Pfisters Mühle“; Zuckerinsustrie **109**, 1031-1032

**Hoffmann-Walbeck H. P. (1985)**

Zuckerfabriken in: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik; 3. Auflage, Band V: Organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, Berlin, 161-182

**Huang J., Pinder K.L. (1995)**

Effects of calcium on development of anaerobic acidogenic biofilms; Biotechnology and Bioengineering **45**, 212-218

**Iza J., Palencia J. I., Fdz-Polanco F. (1990)**

Waste water management in a sugar beet factory: A case study of comparison between anaerobic technologies. Water Science Technology **22**, 123-130

**Jördening H.-J. (1987)**

Untersuchungen an Hochleistungsreaktoren zum anaeroben Abbau von calciumhaltigen Abwässern; Dissertation, TU Braunschweig

**Jördening H.-J., Pellegrini A., Brei M., Janssen W. (1991)**

Optimierung und Maßstabsvergrößerung des Fließbetts zur anaeroben Abwasserreinigung; Zuckerindustrie **116**, 1047-1052

**Jördening H.-J., Mösche M., Küster W. (1996)**

Entwicklung und Betrieb von Fließbettreaktoren für anaerobe Abwasserreinigung; Chemie Ingenieur Technik **68**, 1152-1153

**Jördening H.-J., (1996 b)**

Maßstabsvergrößerung und Betrieb von anaeroben Fließbettreaktoren, Zuckerindustrie **121**, 947-954

**Kanow P., Kirchheim L.**

Kontaktschlammverfahren System „Phillip Müller“; in: Betriebserfahrungen und Beschreibungen für fünf Anaerob-Reaktoren; Zuckerindustrie **109**, 136-138

**Kaneda, T. (1991)**

Iso- and antiiso-fatty acids in bacteria: biosynthesis, function and taxonomic significance, Microbiological Reviews **55**, 288-302

**Kato M. T., Field, J. A., Lettinga G. (1993)**

Methanogenesis in granular sludge exposed to oxygen; FEMS Microbiology Letters **114**, 317-324

**Kieft T.L., Ringelberg D. B., White D. C. (1994)**

Changes in ester-linked phospholipid fatty acids profiles of subsurface bacteria during starvation and desiccation in aphosphorus medium; *Applied and Environmental Microbiology* **60**, 3292-3299

**Kraus W. (1998)**

Untersuchung von technischen Saccharoselösungen auf Eintrag und Abtrennung von Nichtsaccharosestoffen unter besonderer Berücksichtigung ihres kolloidchemischen Verhaltens; Dissertation, TU Berlin

**Krekeler C. (1991)**

Einfluß der Oberflächeneigenschaften von Mikroorganismen auf die Adsorption an poröse Trägermaterialien und deren Anwendung als Immobilisierungsmatrix; Dissertation, TU Braunschweig

**Kunst S., Mudrack K. (1983)**

Untersuchungen zum anaeroben Abbau von Stärke unter besonderer Berücksichtigung einer Optimierung der Hydrolyse- und Versäuerungsstufe, *gwf Wasser/Abwasser* **124**, 77-86

**Kunst S., Mudrack K. (1993)**

Mikrobiologische Grundlagen; in Böhnke B.; Bischofsberger W., Seyfried C. F. (Hrsg.), *Anaerobtechnik, Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, TU Braunschweig

**Lema J. M., Casas C., Aguilar A., Lafuente J. (1988)**

On the isomerization between n-butyrate and i-butyrate, In: *Proceedings of the Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion*, Bologna, 49-51

**Lescure J. P., Bourlet P., Verrier D., Albagnac G. (1986)**

Anaerobic treatment of beetfactory waste waters; *Sugar Technology Reviews* **13**, 179-231

**Löffeld B., Keweloh H. (1996)**

Occurrence and substrate specificity of the cis/trans isomerization of unsaturated fatty acids in bacteria; Poster auf der 11. Frühjahrstagung der VAAM, Bayreuth

**Ludwig A., Kretzmer G. (1993)**

Shear stress induced Variation of cell condition and productivity, *Journal of Biotechnology* **27**, 217-223

**Märkl H., Bronnenmeier R., Wittek B. (1987)**

Hydrodynamische Belastbarkeit von Mikroorganismen, Chemie Ingenieur Technik **59**, 907-917

**Marschall A., 1993**

Untersuchungen zur Behandlung schwefelsaurer, metallionenhaltiger Sickerwässer sulfidischer Genese mit bakterieller Desulfurikation in einem homogen durchmischten Rührreaktor; Diplomarbeit, TU Braunschweig

**Marschall A., Müller M., Taddigs T. (1996a)**

Influence of shear forces in a hydrocyclone on anaerobic sludge; Kurzvortrag auf der 11. Frühjahrstagung der VAAM, Bayreuth, Biospektrum Sonderausgabe anlässlich der Frühjahrstagung der VAAM von 24 bis 27 März 1996 in Bayreuth, 60

**Marschall A., Müller M., Taddigs T. (1996b)**

Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen, Poster auf den DECHEMA-Jahrestagungen, Wiesbaden, Kurzfassungen DECHEMA-Jahrestagungen '96, **1**, 355, 356

**Marschall A. (1997)**

Biomasseabtrennung mit Hydrozyklonen: morphologische, chemotaxionische, physiologische und stoffwechselkinetische Biomasseagglomerate, Dissertation; TU Braunschweig

**Matthies C., Schink B. (1992)**

Reciprocal isomerisation of butyrate and isobutyrate by the strictly anaerobic bacterium strain WoG13 and methanogenic isobutyrate degradation by a defined triculture; Applied Environmental Microbiology **58**, 1435-1439

**McCarthy P. L. (1963)**

Individual volatile acids in anaerobic treatment; J. Wat. Pollut. Control Fed., **35**, 1501-1516

**McInerney M. J., Bryant M. P., Costerton J. W. (1981)**

*Syntrophomonas wolfei* gen. nov., an anaerobic, syntrophic, fatty acid-oxidizing bacterium, Applied Environmental Microbiology **41**, 1029-1030

**Mösche M. (1998)**

Anaerobe Reinigung von Zuckerfabriksabwasser in Fließbettraktoren: vom Pilotmaßstab zum 500 m<sup>3</sup> Reaktor; Dissertation TU Braunschweig

**Mudrack K., Kunz S. (1982)**

Untersuchungen zum zweistufigen Betrieb von Reaktoren zur anaeroben Behandlung von Kohlenhydraten. Zeitung für Wasser Abwasser Forschung **15**, 277-287

**Noike T., Endo G., Chang J.-E. Yaguchi J.-I., Matsumoto J.-I.**

Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion, Biotechnology and Bioengineering **27**, 1482-1485

**Pavlostathis S. G., Giraldo-Gomez E. (1991)**

Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. Critical Reviews in Environmental Control **21**, 411-490

**Pipyn P., Verstraete W. (1981)**

Lactate and ethanol as intermediates in two-phase anaerobic digestion, Biotechnology and Bioengineering **23**, 1145-1154

**Plattner H., Zingsheim H.-P., Sitte P. (1987)**

Elektronenmikroskopische Methodik in der Zell- und Molekularbiologie; Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

**Plugge C. M., Dijkema C., Stams A. J. M. (1993)**

Acetyl-CoA cleavage pathway in a syntrophic propionate oxidizing bacterium growing on fumarate in the absence of methanogens; FEMS Microbiology Letters **110**, 71-76

**Redwanz, J. (1985)**

ANOPUR® - Ein neues System zur anaeroben Reinigung hochbelasteter Abwässer; Zuckerindustrie **110**, 573-577

**Reinefeld A. (1972)**

Untersuchungen zur Bildung und Bestimmung von L- und D-Milchsäure in technischen Zuckersäften; Diplomarbeit, TU Braunschweig

**Robinson D. G., Ehlers U., Herken R., Herrmann B. Mayer F., Schürmann F.-W. (1985)**

Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York

**Rose A. H. (1984)**

Physiology of cell aggregation: flocculation by *Saccharomyces cerevisiae* as a model system, in: Marshall K. C. (Hrsg.), Microbial adhesion and aggregation, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/new York, 323-335

**Roth M. (1998)**

Einfluß von pH-Wert und Temperatur auf die Bakteriengesellschaften anaerober, zweistufiger Reinigungsanlagen für Zuckerfabriksabwässer, insbesondere auf deren Metabolitbildung; Diplomarbeit, TU Braunschweig

**Rüffer H., Boeck J. (1986)**

Reinigung von Papierabwässern mit anaeroben Verfahren; Zeitung für Wasser- und Abwasser-Forschung **19**, 29-32

**Sahm H. (1981)**

Biologie der Methanbildung; Chemie Ingenieur Technik **53**, 854-863

**Schiweck H. (1994)**

Zusammensetzung von Zuckerrübenmelasse; Zuckerindustrie **119**, 272-284

**Smith D. P., McCarty P.L. (1989 a)**

Energetic and rate effects on methanogenesis of ethanol and propionate in perturbed CSTRs; Biotechnology and Bioengineering **34**, 39 –54

**Smith D. P., McCarty P.L. (1989 b)**

Reduced product formation following perturbation of ethanol- and propionate-fed methanogenic CSTRs; Biotechnology and Bioengineering **34**, 885 - 895

**Stehr N. (1982)**

Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle; Dissertation, TU Braunschweig

**Steinmetz K. (1999)**

Untersuchungen zur Qualität frostgeschädigter Rüben; Dissertation, TU Braunschweig

**Stieb M., Schink B. (1985)**

Anaerobic oxidation of fatty acids: *Clostridium bryantii* sp. nov., a sporeforming, obligately syntrophic bacterium; Arch. Microbiol. **140**, 387-390



**Svarovsky L. (1984)**

Hydrocyclones; Holt, Rinehart, Winston, London

**Taddigs T. (1995)**

Betrieb einer zweistufigen Anaerob-Abwasseranlage mit angeschlossenem Hydrozyklon und kinetische Charakterisierung der durch den Hydrozyklon erzeugten Fraktionen; Diplomarbeit, TU Braunschweig

**Thiele J. H., Chartrain M., Zeikus J. G. (1988)**

Control of interspecies electronflow during anaerobic digestion: Role of floc formation in syntrophic methanogenesis; Applied and Environmental Microbiology **54**, 10-19

**Thiele J. H., Wu W.-M., Jain K.-M. (1990)**

Ecoengineering high rate anaerobic digestion systems: analysis of improved syntrophic biomethanation catalysts; Biotechnology and Bioengineering **35**, 990-999

**Thorwest I. (1992)**

Aufkonzentrieren von Biomasse mit Hydrozyklonen; Dissertation, TU Braunschweig

**Thorwest I. (1994)**

Hydrozyklone verringern den Investitionsaufwand;ACHEMA 94 Magazin, 26-29

**Treutler K. (1984)**

Anaerobe Abwasserreinigung; in: Betriebserfahrungen und Beschreibungen für fünf Anaerob-Reaktoren; Zuckerindustrie **109**, 139-141

**Tscherisch J. und Zoetemeyer R.J. (1984)**

Das Biothane<sup>®</sup>-Verfahren; in: Betriebserfahrungen und Beschreibungen für fünf Anaerob-Reaktoren; Zuckerindustrie **109**, 129-133

**Turakhia M. H., Characklis W. G. (1988)**

Activity of *Pseudomonas aeruginosa* in biofilms: effect of calcium, Biotechnology and Bioengineering **33**, 406-414

**Ueki A., Minato H. Azuma R., Suto T, (1980)**

Enumeration and isolation of anaerobic bacteria in sewage digester fluids: isolation of lactate-utilizers, J Gen Appl Microbiol **26**, 15-24

**Uribelarrera J. L., Pareilleux A. (1981)**

Anaerobic digestion: microbial and biochemical aspects of volatile acid production. *Applied Microbiology and Biotechnology* **12**, 118-122

**Yang S. T., Tang I.-C. (1991)**

Methanogenesis from lactate by a co-culture of *Clostridium formicoaceticum* and *Methanosarcina mazei*; *Applied Microbiology and Biotechnology* **35**, 119-123

**Wagner D., Pfeiffer E.-M., Brock E. (1996)**

Methane production in presence of oxygen, Poster auf der 11. Frühjahrstagung der VAAM, Bayreuth

**Waurich K. (1995)**

Vergleichende licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen an Anaerobschlamm einer Abwasserreinigungsanlage mit besonderer Berücksichtigung der Polymere; Diplomarbeit, TU Braunschweig

**Whitman W. B., Bowen T. L., Boone D. R. (1992)**

The methanogenic bacteria; in Balows A., Trüper H. G., Dworkin M., Harder W., Schleifer K.-H. (Hrsg.), *The Prokaryotes*, 2. Auflage, Springer Verlag, New York/Berlin/heidelberg, 719-767

**Wittenberg, A. 1996**

Untersuchungen zur Calciumbilanz in Wasserkreisläufen einer Zuckerfabrik. Diplomarbeit, TU Berlin

**Wernecke S., Mudrack, K. (1981)**

Untersuchungen zum anaeroben Abbau von Stärke und Pektin in Abhängigkeit von der Fermenter-Belastung. *gwf Wasser/Abwasser* **122**, 1-9

**Wolin M. J. (1992)**

Interactions between H<sub>2</sub>-producing and CH<sub>4</sub>-producing species; in Schlegel H. G. (Hrsg.); *Proc. Symp. Microbiol. Product. Utiliz. Gases*, 141-150

**Wu W.-M., Thiele J. H., Jain M. K., Zeikus J. G. (1993)**

Metabolic properties and kinetics of methanogenic granules; *Applied Microbiology and Biotechnology* **39**, 804 -811

**Wu W.-M., Jain M. K., Hickey R. F., Zeikus J. G. (1996)**

Perturbation of syntrophic isobutyrate und butyrate degradation with formate and hydrogen; Biotechnology and Bioengineering **52**, 404 - 411

**Zellner G., Neudörfer F., Diekmann H. (1994)**

Degradation of lactate by an anaerobic mixed culture in a fluidized-bed reactor; Water Research **28**, 1337-1340

**Zoetemeyer R. J. (1982 a)**

Acidogenesis of soluble carbohydrate-containing wastewaters; Dissertation, Universität Amsterdam

**Zoetemeyer R. J., van den Heuvel J. C., Cohen A. (1982 b)**

pH-influence on the anaerobic acidification of glucose in an digester; Water Research **16**, 303-311

**Zoetemeyer R. J., Arnoldy P., Cohen A., Boelhouwer C. (1982 c)**

Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process; Water Research **16**, 313-321

## 8 Anhang

### Gleichungen zur Simulation in Kapitel 5.4.1

$$\frac{d \text{oTS}}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} \cdot \text{oTS} \cdot a + \frac{v_{\max} \cdot S \cdot Y_{\text{oTS}} \cdot \text{oTS} \cdot \left(1 - \frac{(\text{oTS}/\text{TS})}{(\text{oTS}/\text{TS})_{\text{Start}}}\right) \cdot \tau}{K_M + S} - b \cdot \text{oTS}$$

$$\frac{d a\text{TS}}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} \cdot a\text{TS} \cdot a + \frac{\dot{V}}{V} \cdot (Ca_{zu} - Ca_{ab}) / 40 \cdot 100$$

$$\text{TS} = \text{oTS} + a\text{TS}$$

$$\max. \text{RL} = v_{\max} \cdot \text{oTS} \cdot \left(1 - \frac{(\text{oTS}/\text{TS})}{(\text{oTS}/\text{TS})_{\text{Start}}}\right) \cdot \tau \cdot V$$

### Gleichungen zur Simulation in Kapitel 5.4.2

$$\begin{aligned} \frac{d \text{oTS}}{dt} = & -\frac{\dot{V}}{V} \cdot \text{oTS} \cdot a + \frac{v_{\max} \cdot S \cdot Y_{\text{oTS}} \cdot \text{oTS} \cdot \left(1 - \frac{(\text{oTS}/\text{TS})}{(\text{oTS}/\text{TS})_{\text{Start}}}\right) \cdot \tau}{K_M + S} - b \cdot \text{oTS} \\ & - \frac{\dot{V}}{V} \cdot e \cdot f \cdot \frac{c_{v,t,ots}}{c_{v,e,ots}} \cdot \text{oTS} \end{aligned}$$

$$\frac{d a\text{TS}}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} \cdot a\text{TS} \cdot a + \frac{\dot{V}}{V} \cdot (Ca_{zu} - Ca_{ab}) / 40 \cdot 100 - \frac{\dot{V}}{V} \cdot e \cdot f \cdot \frac{c_{v,t,ats}}{c_{v,e,ats}} \cdot a\text{TS}$$

$$\text{TS} = \text{oTS} + a\text{TS}$$

$$\max. \text{RL} = v_{\max} \cdot \text{oTS} \cdot \left(1 - \frac{(\text{oTS}/\text{TS})}{(\text{oTS}/\text{TS})_{\text{Start}}}\right) \cdot \tau \cdot V$$

- e: Anteil des Gesamtvolumenstroms der durch den Hydrozyklon geleitet wird  
 f: Anteil des Volumenstroms der den Hydrozyklon durch den tangentialen Ablauf verläßt